

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

DIPLOMSKI RAD

**UTJECAJ 2,3-DIHIDROKSI BUTANDIONSKE KISELINE NA VEZIVANJE
β-CIKLODEKSTRINA S PAMUČNIM I PAMUK POLIESTERSKIM
MATERIJALOM**

MARINA DUŠKOVIĆ

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
Tekstilna tehnologija i inženjerstvo

DIPLOMSKI RAD

**UTJECAJ 2,3-DIHIDROKSI BUTANDIONSKE KISELINE NA VEZIVANJE β -
CIKLODEKSTRINA S PAMUČNIM I PAMUK POLIESTERSKIM
MATERIJALOM**

Mentorica:

Izv. prof. dr. sc. Sandra Flinčec Grgac

MARINA DUŠKOVIĆ

10422/TTI-TKME

Zagreb, rujan 2018.

Diplomski rad je izrađen na Sveučilištu u Zagrebu Tekstilno-tehnološkom fakultetu, na
Zavodu za tekstilnu kemiju i ekologiju, Savska cesta 16/9

Rad sadrži:

Broj stranica: 65

Broj tablica: 6

Broj slika: 54

Broj literaturnih izvora: 23

Članovi povjerenstva:

1. Doc. dr. sc. Tihana Dekanić, predsjednica
2. Izv. prof. dr. sc. Sandra Flinčec Grgac, članica
3. Doc. dr. sc. Jasna Jablan, članica
4. Prof. dr. sc. Branka Vojnović, zamjenica članice

Rad je pohranjen u knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta,
Prilaz baruna Filipovića 28a.



Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8780
Bolničke zaštitne tekstilije

SAŽETAK

U radu je istražen utjecaj obrade celuloznog materijala i celuloza poliesterskog materijala na proces vezivanja β -ciklodekstrina. Za bolje povezivanje β -ciklodekstrina s celulozom korištena je vinska kiselina uz Na-hipofosfit kao katalizator. Također je proučavan utjecaj temperature i oblika zagrijavanja (konvencionalno i mikrovalno) na sam proces vezivanja celuloze i njene mješavine s poliesterski vlaknom i β -ciklodekstrom. Tako pripremljeni uzorci su podvrgnuti ciklusu pranja kako bi se lakše ustanovilo da li je došlo do umrežavanja β -ciklodekstrina s celulozom i njenom mješavinom s poliesterskim vlaknom uz vinsku kiselinu. Sljedeće metode analize korištene su za fizikalnokemijsku i morfološku karakterizaciju: Fourierova transformirajuća infracrvena spektrofotometrija (FT-IR) i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), termogravimetrijska analiza (TGA).

Ključne riječi: celulozni materijal, mješavina celuloza poliestera, β -ciklodekstrin, eterično ulje čajevca, vinska kiselina, inkluzijski kompleks, FTIR, SEM, TGA

SADRŽAJ

1.UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Celulozni materijal (pamuk) – građa, fizikalno-kemijska, mehanička i adsorpcijska svojstva	2
2.1.1. Mješavine pamuk/poliester – građa poliestera i njegov utjecaj na fizikalno-kemijska, mehanička i adsorpcijska svojstva u mješavini s pamukom.....	4
2.2. β -ciklodekstrini i njihova primjena u tekstilu	6
2.2.1. Osnovna građa i fizikalno kemijska svojstva β -ciklodekstrina i inkluzijskih kompleksa	8
2.2.2. Postupci nanošenja i vezivanja β -ciklodekstrina.....	13
2.3. Polikarboksilne kiseline i njihova primjena u obradi tekstla	15
2.3.1. 2,3-dihidroksi butandionska kiselina (Vinska kiselina) – građa, fizikalno-kemijska svojstva	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Zadatak rada	18
3.2. Primjena mikrovalova s ciljem obrade tekstilnih materijala	18
3.3 Materijali i postupci oplemenjivanja	19
3.3.1. Tekstilni materijal	19
3.3.2. Priprema smjese β -ciklodekstrina i eteričnog ulja.....	19
3.3.3. Priprema kupelji za vezivanje β -ciklodekstrina na materijal	20
3.3.4. Pranje	21
3.3.5. Pregled uzoraka i obrada	22
3.4. Instrumentalne metode ispitivanja	25
3.4.1. Visokorezolucijski skenirajući elektronski mikroskop (FE-SEM)	25
3.4.2. Fourierova infracrvena spektroskopija (FTIR)	25
3.4.3. Termogravimetrijska analiza	26
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. Morfološka karakteristika površine skenirajućim elektronskim mikroskopom	28
4.2. FTIR spektri.....	46

4.3. Rezultati termogravimetrijske analize	51
5. ZAKLJUČAK	58
6. LITERATURA	60
7. PRILOG	62

1.UVOD

Ciklodekstrini su prirodni ciklički oligosaharidi izgrađenih od šest, sedam ili osam α -D-glukopiranoznih jedinica povezanih međusobno α -1,4-glukozidnim vezama. Ciklodekstrini mogu biti različitog stupnja polimerizacije, pa se u skladu s tim označuju grčkim slovima: α -ciklodekstrini (α -CD), β -ciklodekstrini (β -CD) i γ -ciklodekstrini (γ -CD).[5]

Ciklodekstrini mogu poslužiti kao domaćini te stvarati inkluzijske spojeve sa različitim malim molekulama. Takvi spojevi se mogu stvarati u otopinama, u krutom stanju, te se ciklodekstrini mogu vezati na razne površine na kojima mogu biti stalni ili privremeni domaćini za male molekule. Ova karakteristika čini ciklodekstrin obećavajućim sredstvom u doradi tekstila.

Od posebnog značaja je primjena ciklodekstrina u farmaceutskoj, prehrambenoj, kozmetičkoj, poljoprivrednoj i tekstilnoj industriji.

Najčešće se primjenjuje β -CD zbog jednostavne proizvodnje, izraženog promjera šupljine, cijene i jednostavnosti vezivanja na tekstilnu površinu.[8]

U radu su istraženi način vezivanja inkluzijskog kompleksa β -ciklodekstrina s uljem čajevca na celulozu i njenu mješavinu s poliestrom koristeći vinsku kiselinu kao blago i neštetno sredstvo umrežavanja. S ciljem istraživanja moguće uštede energije i vremena obrade, postupke umrežavanja smo provodili pod utjecajem mikrovalova, usporedno s konvencionalnim načinom obrade.

Nakon provedenih postupaka obrade dio uzorka je podvrgnuto pranju prema standardu ISO 6330:2000, a primjenom visokorezolucijskog skenirajućeg elektronskog mikroskopa (FE-SEM) okarakterizirana je morfologija površine svih uzoraka i utvrđena prisutnost β -CD na uzorcima pamuka i mješavine pamuka i poliestera. Utjecaj obrade na fizikalno-kemijska svojstva materijala ispitan je primjenom FTIR-ATR spektrometrije i termogravimetrijske analize.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Celulozni materijal (pamuk) – građa, fizikalno-kemijska, mehanička i adsorpcijska svojstva

Najviše upotrebljavano prirodno tekstilno vlakno je pamuk, te je ujedno i jedna od najvažnijih sirovina za izradu tekstilija za raznovrsna područja primjene. Danas se pamuk uzgaja u 75 zemalja svijeta na svim kontinentima, a najveći proizvođači su Kina, Pakistan, Uzbekistan i Turska.

Znanstvenici su identificirali oko 40 vrsta pamučnih biljaka. Sve pripadaju rodu *Gossypium*, porodici *Malvaceae*, a samo niže navedene vrste su kultivirane za uzgoj s ciljem dobivanja vlakana:

- *Gossypium hirsutum*
- *Gossypium barbadense*
- *Gossypium herbaceum*
- *Gossypium arboreum*.

Na slici 1. prikazana je otvorena čahura s vidljivim bijelim vlaknima. Iz jedne sjmenke može izrasti oko 2000 do 7000 vlakana, a ona su različite duljine i stupnja zrelosti.



Slika 1. Otvorena čahura i vidljivim vlaknima [1]

Pamuk je celulozno vlakno čiji sastav i svojstva ovise o porijeklu i uvjetima uzgoja (sastavu tla i klimatskim uvjetima). [2]

Pamuk je u najvećem udjelu građen od celuloze, no sadrži još i druge tvari (tablica 1) čiji udio utječe na njegova krajnja svojstva

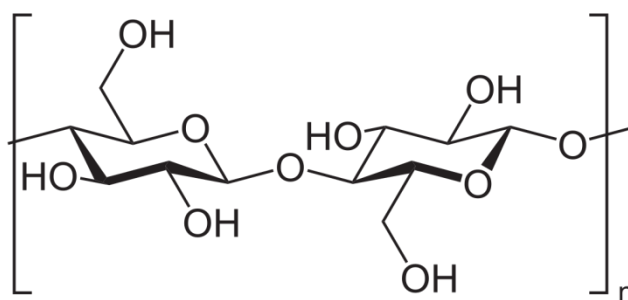
Tablica 1. Kemijski sastav pamučnog vlakna [3]

Tvar	Udio, % mas.
celuloza	88 do 89
apsorbirana vlaga	7 do 10
pektini	0,6 do 1,1
proteini	1,0 do 1,8
organske kiseline	0,5 do 0,9
voskovi	0,4 do 0,9
ostalo	1,0
mineralne tvari i pepeo	0,6 do 1,5

Celuloza, osnovna gradivna jedinica pamučnih vlakana je polisaharid, empirijske formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n predstavlja stupanj polimerizacije). Pri hidrolizi dolazi do razgradnje celuloze preko disaharida celobioze do konačnog produkta β -glukoze koja može biti u prstenastom i ravnolančastom obliku. Prstenasti oblik glukoze je šesterokut koji je izgrađen od pet atoma ugljika (šesti tvori na petom ugljikovom atomu postraničnu skupinu) i jednog atoma kisika. Položaj -OH skupina na prvom ugljikovom atomu ukazuje radi li se o α -glukoza koja je sastavni dio škorba i β -glukoza koja je sastavni dio celuloze. [2]

Strukturna formula celulozne makromolekule sadrži celobiozu kao osnovnu strukturnu jedinicu, tj. mer građen od dva glukozna ostatka, slika 2. [3]

Zbog 1,4- β -glukozidnih veza svaka druga glukozna jedinica je zakrenuta za 180° oko C(1) – C(4) osi.[3]



Slika 2. Konformacijska formula molekule celuloze [4]

Reaktivnost celuloze proizlazi od prisutnih -OH skupina koje se nalaze na C(6) atomu (primarne), C(2) i C(3) atomima (dvije sekundarne) koje omogućuju reakcije esterifikacije i eterifikacije. Pri tome je najreaktivnija -OH skupina na C(2) atomu dok su skupine na C(3) i C(6) manje reaktivne [2].

Pamuk pripada skupni srednje čvrstih vlakana, te su čvršća u mokrom stanju nego u suhom. Poprilično je higroskopno vlakno, te sposobnost upijanja vlage u standardnoj

atmosfera je u rasponu od 6 do 9,5 % , repriza mu iznosi 8,5%. U prostoru 100 %-tne relativne vlažnosti zraka pamučno vlakno apsorbira 25 do 27% vlage. Zbog higroskopnosti i hidrofilnosti pamučno vlakno je otporno na nabijanje statičkog elektriciteta, te je to razlog ugodnog dodira s kožom, te lakog održavanja. Nedostatak pamučnog vlakna je laka gorivost, loša otpornost na mikroorganizme u vlažnim uvjetima pri čemu može doći do razvijanja gljivica, plijesni i bakterija koji mogu oštetiti vlakno te sklonost gužvanju. Otpornost na Sunčevo svjetlo i starenje je relativno dobra ukoliko se pamuk pravilno čuva. [3] S ciljem poboljšanja i postizanja različitih željenih svojstava za ciljanu uporabu pamučni materijali se podvrgavaju postupcima oplemenjivanja raznim apreturim procesima kao što su: vodoodbojnost, antimikrobna obrada, obrada protiv gužvanja, obrada protiv gorenja, wellness obrade i dr. [3]

Ponašanje pamučnih vlakana pri djelovanju raznih kemikalija, određeno je otpornošću celuloze na razna kemijska sredstva. Celulozni materijali odlikuju se relativno dobrom otpornošću na alkalije i organska otapala, dok primjena kiselina u većim koncentracijama može dovesti do oštećenja i potpune razgradnje. S obzirom na navedeno prilikom procesa oplemenjivanja celuloznih materijala i njihovih mješavina sa sintetskim vlaknima pomno se biraju sredstva i tehnološki postupci da bi se spriječila mehanička, fizikalno-kemijska i morfološka oštećenja.

2.1.1. Mješavine pamuk/poliester – građa poliester i njegov utjecaj na fizikalno-kemijska, mehanička i adsorpcijska svojstva u mješavini s pamukom

Poliesterska se vlakna definiraju kao vlakna građena od linearnih poliesterskih makromolekula u kojima je maseni udio estera tereftalne kiseline i dialkohola u udjelu od najmanje 85%. Za makromolekule koje izgrađuju ova vlakna karakteristično je prisustvo eterskih (-CO-O) veza koje povezuju konstitucijske jedinice i po kojima je i cijela skupna dobila naziv poliesterska vlakna. [3]

Poliesterski polimeri za proizvodnju vlakana dobivaju se stupnjevitom (kondenzacijom) polimerizacijom tj. poliesterifikacijom iz dikarboksilne kiseline (ili njenog estera) i dialkohola (diola), a najčešće se koriste :

- tereftalna kiselina (TPA)

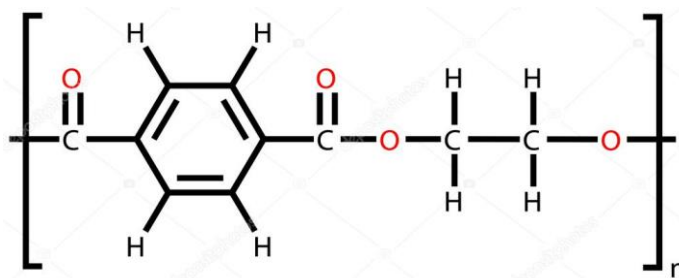
- dimetiltereftalat (DMT)
- 1,2-etandiol, poznatiji kao etilen-glikol
- 1,4-butandiol i
- 1,4-cikloheksadimetilol

Ovisno o korištenim monomerima dobijaju se različiti poliesterski polimeri koji se međusobno razlikuju po kemijskoj građi makromolekula. Sve vrste poliesterskih polimera za vlakna su termoplastični i taljivi, pa se vlakna ispredaju postupkom iz taline na temperaturi pri temperaturama od 290 do 315°C.

Monomerni spojevi za dobivanje najvažnijeg tipa poliesterskog vlakna su tereftalna kiselina, 1,4-dimetiltereftalat i etilenglikol. S obzirom na korištene monomerne spojeve (dikiselina ili ester dikiseline) razlikuju se dva postupka sinteze PET polimera:

- TPA postupak izravne esterifikacije tereftalne kiseline i etilen-glikola
- DMT postupak ili postupak preesterifikacije, u kojem se kao monomerni spojevi koriste dimetiltereftalat i etilen glikol.

Neovisno o tome da li je PET sintetiziran primjenom TPA ili DMT postupka polimerna molekula je građena od iste osnovne konstitucijske jedinice:



Slika 3. Osnovna konstitucijske jedinca poli(etilen-tereftalata), PET [5]

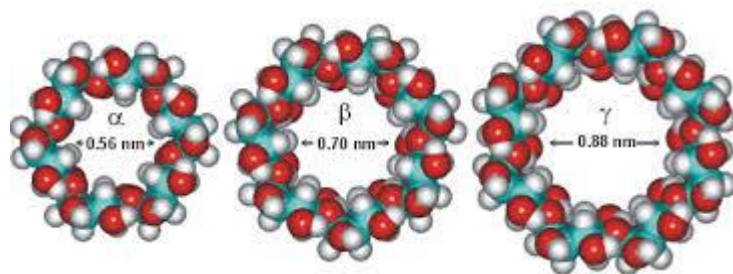
Svojstva PES vlakana ovise o procesnim parametrima sinteze, ispredanju i naknadnim obradama kao i o kemijskom sastavu polimera. Imaju izvrsna mehanička svojstva, to su čvrsta vlakna, čvrstoća se gotovo ne smanjuju ni u mokrom stanju. Čvrstoća standardnih tipova vlakana nalazi se unutar granice od 30 do 70 cN/tex, a tipovi

vlakana velikih čvrstoća od 60 do 90 cN/tex. Vrlo su kompaktne građe – gustoća je u rasponu od 1,38 do 1,44 g/cm³.

Kako u kemijskoj građi ne sadrže slobodne aktivne skupine (npr. hidroksilne), a i zbog velikog udjela kristalnosti, PES vlakna vrlo slabo upijaju vodu i vlagu iz zraka, repriza im iznosi svega 0,5%. Iz tog razloga postoje poteškoće pri bojadisanju i doradi te se za bojadisanje primjuju disperzna bojila. Skupljanje vlakana je manje od 1%. Mala sposobnost upijanja vlage i zadržavanje vode omogućuje lako pranje proizvoda i brzo sušenje. Kemijska otpornost je dobra, posebice prema kiselinama, osjetljivija su na alkalije, naročito pri povišenoj temperaturi. Termička otpornost PES vlakana je jevrlo dobra, tale se u području od 250 do 260°C. Veoma otporna na mikroorganizme, naročito prema djelovanju bakterija. [3]

2.2. β -ciklodekstrini i njihova primjena u tekstilu

Ciklodekstrini su prirodni ciklički oligosaharidi izgrađenih od šest, sedam ili osam α -D-glukopiranoznih jedinica povezavih međusobno α -1,4-glukozidnim vezama. Ciklodekstrini mogu biti različitog stupnja polimerizacije, pa se u skladu s tim označuju grčkim slovima: α -ciklodekstrini (α -CD), β -ciklodekstrini (β -CD) i γ -ciklodekstrini (γ -CD). Zahvaljujući svojoj strukturi CD mogu graditi inkluzijske komplekse s mnogobrojnim organskim i neorganskim molekulama, mjenjajući pri tom fizikalno-kemijske osobine molekula ugrađenih u šupljinu.[6]



Slika 4. Struktura i dimenzije prirodnih derivata ciklodekstrina[7]

CDi su ciklički oligomeri D-glukopiranoze koji se mogu proizvesti transformacijom škroba putem određenih bakterija poput *Bacillus macerans*. Proces pripreme CDa se sastoji od 4 glavne faze:

1. uzgoj mikroorganizma koji stvara enzim ciklodekstrin glukozil transferazu (CGT-azu);
2. razdvajanje, koncentriranje i pročišćenje enzima iz sredstva fermentacije;
3. enzimična pretvorba predhidroliziranog škroba u mješavini cikličkih i acikličkih dekstrina; i
4. razdvajanje CDa iz mješavine, njihovo pročišćenje i kristalizacija.[8]

U posljednjih 30 godina, korištenje CDa i njihovih derivata u tekstilnoj industriji je prikupilo puno pažnje. Mnoge publikacije i patentni iznose rezultate o korištenju CDa za procese bojanja i dorade. Opisuje se njihova upotreba u svrhu hvatanja neugodnih mirisa od znojenja, ili kontroliranog otpuštanja parfema, insekticida ili antibakterijskih sredstva.

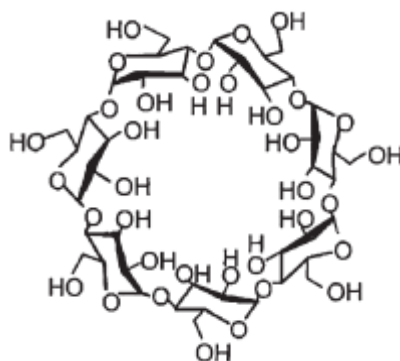
U postupcima bojadisanja ciklodekstrini tvore komplekse s molekulama bojila, stoga uz neka ograničenja djeluju kao retarderi i egalizatori. Također smanjuju i količinu bojila u otpadnoj kupelji za bojadisanje. Ukoliko se CD doda u procesima pranja u fazi ispiranja, uklanjaju se nepoželjni surfaktanti zaostali na materijalu. Kako bi se modificirala svojstva tekstilnog materijala, CD se mogu trajno vezati na površinu istoga. Tako se, ovisno o kompleksirajućim molekulama, može postići: UV zaštita, antimikrobna zaštita, zaštita od insekata, zadržavanje neugodnih mirisa ili sporo otpuštanje ugodnih mirisa [9]

CD se upotrebljavaju za povećanje topivosti hidrofilnih tvari u vodi, stabilizaciju reaktivnih tvari, fiksiranje hlapivih tvari, odstranjivanje lošeg ukusa i neugodnih mirisa, promjenu agregatnog stanja tvari iz tekućeg u čvrsto, izradu mješavina nekompatibilnih supstanci, separaciju supstanci u obliku kompleksa i kontrolirano otpuštanje tvari. [10]

2.2.1. Osnovna građa i fizikalno kemijska svojstva β -ciklodekstrina i inkluzijskih kompleksa

Najpoznatiji i industrijski dostupni su oblici α -, β - i γ - ciklodekstrin s 6, 7 i 8 D-glukozidnih podjedinica, koji čine šuplju strukturu koja ima polarne hidroksilne skupine i hidrofobnu unutrašnjost. D-glukozidne jedinice su kovalentno vezane na ugljikove atome C1 i C4 (sl.5). Oni imaju okruglu i konusnu konformaciju visine otprilike 800 pm. Unutarnji promjer šupljine varira od 500 do 800 pm. U tim šupljinama se mogu smjestiti aktivne tvari.

Za stvaranje kompleksa, između aktivne tvari (tzv. gosta) i šupljine, tj. ciklodekstrina (tzv. domaćina), nije važno hoće li cijela aktivna tvar stati u šupljinu, dovoljno je da stane jedan dio. Na tekstilu se najčešće primjenjuje β -CD zbog jednostavne proizvodnje, izraženog promjera šupljine, cijene i vezivanja na tekstilnu površinu. Dobro vezivanje β -CD na tekstilni materijal postignuto je primjenom derivat monoklorotriazinila i ciklodekstrina (MCT- β -CD) koji je danas komercijalno dostupan.[11]



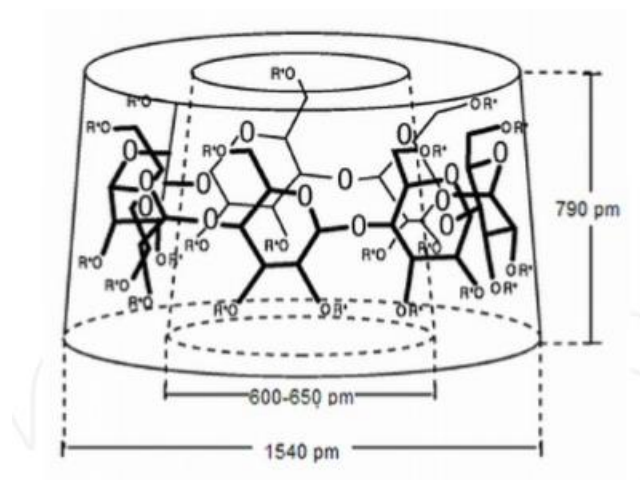
Slika 5. *Kemijska struktura β -ciklodekstrina [12]*

Sve jedinice glukopiranoze u torusnom prstenu posjeduju termodinamički povoljnu konformaciju stolice jer su svi supstituenti u ekvatorskoj poziciji. Kao posljedica $4C_1$ konformacije jedinica glukopiranoze, sve sekundarne hidroksilne grupe su smještene na široj strani prstena, dok su sve primarne smještene na užoj strani prstena. Hidroksilne grupe s vanjske strane CDa osiguravaju dobru topljivost u vodi. Šupljina je

obložena vodikovim C3 atomima, od strane glikozidnih kisikovih mostova i vodikovih C5 atoma.

Nevežući parovi elektrona glikozidnih kisikovih mostova su usmjereni prema unutrašnjosti šupljine gdje stvaraju veliku gustoću elektrona, te zbog toga unutarnja strana šupljine ima neke karakteristike Lewisove baze. C2-OH grupa jedne jedinice glukopiranozida može formirati vodikov spoj sa C3-OH grupom susjedne jedinice glukopiranozida. U molekuli CDa se formira cijeli sekundarni pojas od strane tih vodikovih veza, dakle β -CD ima dosta čvrstu strukturu. Zbog ovakvog rasporeda, unutrašnjost toroida nije hidrofobna, već značajno manje hidrofilna od vodenog okoliša, te je samim tim sposobna primiti druge hidrofobne molekule. CDi se više manje ponašaju kao čvrste strukture sa dva stupnja slobode: rotacija na glukozidnim C4-O4 i C1-O4 vezama te rotacije na O6 primarnim hidroksilnim grupama na C5-C6 pojasu.

Formacija intramolekularne vodikove veze je moguće objašnjenje zapažanja da β -CD ima najmanju topljivost u vodi od svih CDa. Pojas vodikovih veza je nepotpun u molekuli α -CDa jer je jedna jedinica glukopiranoze u iskrivljenom položaju. Stoga, umjesto šest mogućih H-veza, samo četiri mogu biti u potpunosti uspostavljene. γ -CD nije koplanaran sa fleksibilnijom strukturom; dakle, on je najtopljiviji oblik CDa. Slika 6 prikazuje crtež karakterističnih strukturalnih obilježja CDa. Na strani gdje su smještene sekundarne hidroksilne grupe, promjer šupljine je veći nego na strani sa primarnim hidroksilima, budući da slobodna rotacija primarnih hidroksila smanjuje funkcionalni promjer šupljine.[9]



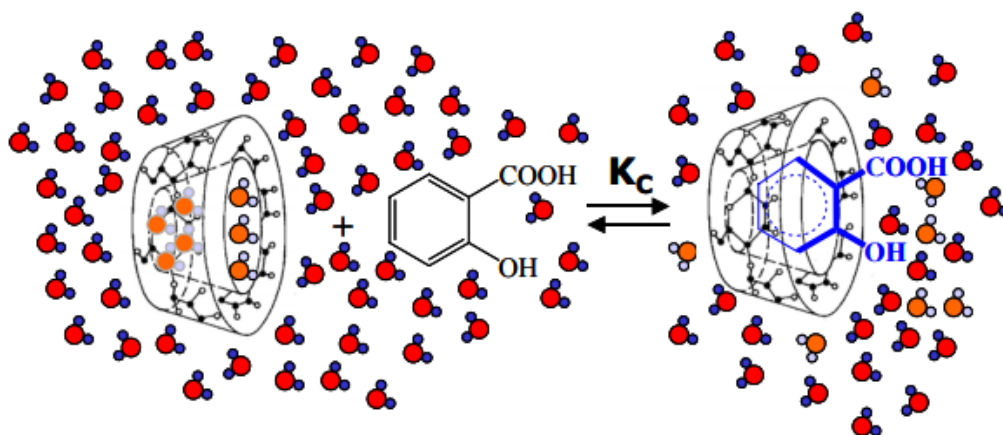
Slika 6. Sustavna prezentacija karakterističnih strukturalnih obilježja CDa [9]

β -ciklodekstrin (β -CD), sa 7 glukoza podjedinica, je komercijalno daleko najpopularniji (više od 95% konzumacije) zbog svoje jednostavne sinteze, dostupnosti i cijene. Molekula β -CD-a ima molekularnu masu od 1135 i visinu od 750-800 pm. Unutarnji promjer šupljine je između 600 i 680 pm, dok je vanjski promjer 1530 pm. Volumen šupljine je 260-265 Å, a topljivost iznosi 1.85 g/100 mL vode. Šupljina je hidrofobna; vanjski dio je prirodno hidrofilan. β -CD je stabilan u alkalnim otopinama i osjetljiv je na kiselinsku hidrolizu.[9]

Najznačajnije obilježje CDa je njihova sposobnost stvaranja čvrstih inkluzijskih spojeva ("domaćin-gost" spojevi) sa širokim rasponom krutih, tekućih i plinovitih spojeva kroz molekularno kompleksiranje.

Formiranje inkluzijskih spojeva je dimenzionalni sklop koji nastaje u šupljini domaćina prilikom ulaska molekule gosta. Lipofilna šupljina molekule CDa pruža mikrokruženje u koje nepolarni ostaci odgovarajuće veličine mogu ući i stvoriti inkluzijski spoj. Prilikom formiranja inkluzijskog spoja ne dolazi do pucanja postojećih kovalentnih veza ni stvaranja novih.[9]

U vodenoj otopini, blago nepolarna šupljina CDa je okupirana molekulama vode koje su energetki nepoželjne, i zato mogu biti zamijenjene prikladnim "gostujućim" molekulama koje su manje polarne od vode. Ova nepolarno-nepolarno veza smanjuje opterećenje na prstenu CDa, što rezultira stabilnijim i nižim energetska stanjem. Otopljeni CD je molekula "domaćin", a "sila pokretnica" formiranja spoja je zamjena molekula vode sa prikladnim "gostujućim" molekulama. Vezanje gostujućih molekula u CDu domaćinu nije fiksno ili trajno, već je ovisan o postizanju dinamičke ravnoteže. Snaga veze ovisi o tome koliko dobro spoj "domaćin-gost" zajedno pristaje i o određenim lokalnim interakcijama između površinskih atoma.[13]



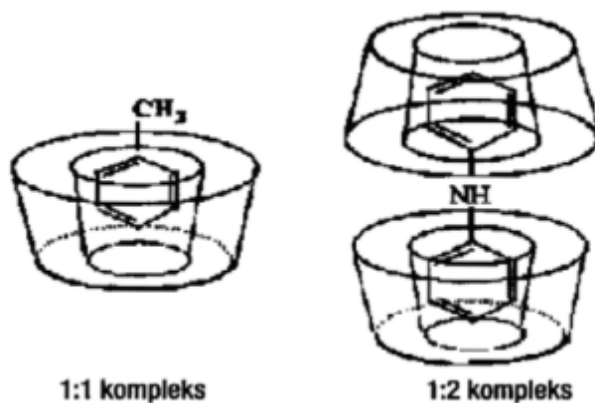
Slika 7. Konvencionalni model stvaranja kompleksa lijek / ciklodekstrin (salicilna kiselina / β -ciklodekstrin inkluzijski kompleks) [14]

Spojevi mogu biti formirani ili u otopinama ili u kristalnom stanju, te je voda obično izabrano otapalo.

Inkluzijsko kompleksiranje može biti postignuto u kootopinskom sustavu i u prisutnosti bilo kojeg nevodenog otapala. Uobičajeno, jedna gostujuća molekula je uključena u jednoj molekuli CDa, iako u slučaju nekih molekula niske molekularne mase, više od jedne gostujuće molekule stane u šupljini, a u slučaju nekih molekula visoke molekularne mase, više od jedne molekule CDa mogu biti pripojene gostu. U principu, samo dio molekule mora pristajati u šupljinu da bi se formirao spoj.[13]

Inkluzija CDa je stehiometrijski molekularni fenomen u kojem je obično samo jedna gostujuća molekula u interakciji sa šupljinom molekule CDa.

1:1 spojevi su najjednostavniji i najčešći slučaj. Međutim, 2:1, 1:2, 2:2 ili čak još složeniji spojevi, te ravnoteže višeg reda gotovo uvijek odvijaju se istovremeno.



Slika 8. Shema kompleksa ciklodekstrina sa gostujućim molekulama u omjerima 1:1 i 1:2 [13]

Inkluzija CDa ima značajan efekt na fizikalno-kemijska obilježja gostujuće molekule budući da su one privremeno uključene u šuplinu domaćina. Ta obilježja su:

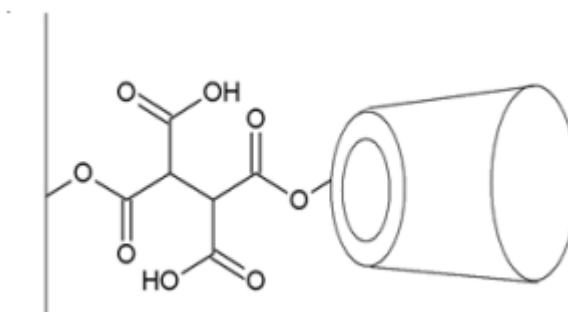
- povećanje topljivosti izuzetno netopljivih gostiju,
- stabilizacija labilnih gostiju protiv degradativnih efekata oksidacije, vidljivih ili UV svjetla i topline,
- kontrola nestalnosti i sublimacije,
- fizička izolacija nekompatibilnih spojeva,
- kromatografska razdvojenost,
- modifikacija okusa kroz maskiranje okusa, neugodnih mirisa,
- kontrolirano otpuštanje lijekova i okusa,
- uklanjanje boja i pomoćnih sredstava iz otpadnih voda od bojenja,
- usporeni efekt kod bojanja i dorade,
- zaštita boja od neželjenih sakupljanja i adsorpcije

2.2.2. Postupci nanošenja i vezivanja β -ciklodekstrina

Ciklodekstrini se ne mogu direktno vezati na tekstilni materijal jer nisu reaktivni.

Kovalentno cijepljenje (engl. grafting) mikrokapsula, posebno na prirodnim vlaknima, najčešća je vrsta vezivanja koja uključuje korištenje veziva (bindera) specifično pogodnih za kozmetičke i tekstilne sustave uz naglasak na dobru kompatibilnost s kožom. [11]

Jedna od često korištenih metoda je modificiranje CD-a triklortriazinom, čime se dobiva monoklortriazinil- β -CD (MCT- β -CD), nakon čega se dobiveni spoj cijepi na tekstilni materijal poznatim metodama vezivanja reaktivnih bojila. Istražene su metode cijepjenja MCT- β -CD na pamučno, poliamidno i polipropilensko vlakno. Još neke od često korištenih metoda umrežavanja ciklodekstrina s pamukom, vunom, poliesterskim i poliamidnim vlaknom uključuju primjenu polikarboksilnih kiselina (1,2,3,4-butanetrakarboksilna kiselina (BTCA), limunska kiselina (CA), vinske kiseline itd.), epiklorhidrina i reaktivnih bojila.[15]

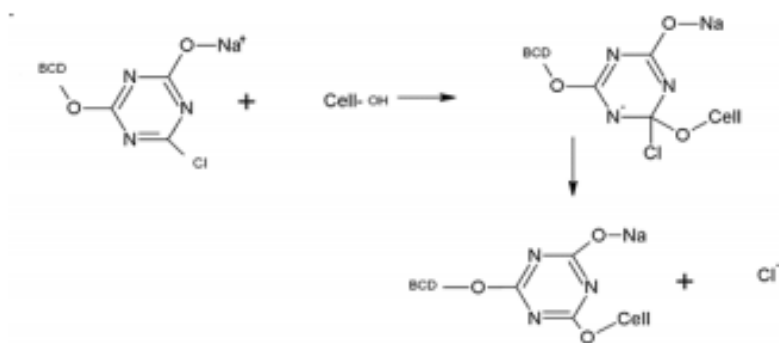


Slika 9. Cijepljenje β -CD preko 1,2,3,4, butantetrakarboksilne kiseline

(BTCA) na pamučnu tekstil [15]

Smole poput epiklorohidrina mogu se također koristiti za fiksiranje β -CD-a na celulozu. Butil akrilata se primjenjuje za cijepljenje monoklorotriazinilnih derivata β -CD (MCT- β -CD) na celulozna vlakna ili u drugom slučaju za cijepljenje glikidnog metakrilatnog β -CD ili MCT- β -CD na poliamidna vlakna.

MCT- β -CD se može koristiti za trajno vezanje β -CD za pamuk s konvencionalno reaktivnim bojilima. Reaktivni klorni atom triazinilnih skupina MCT- β -CD može reagirati s nukleofilnim ostacima kao što su -NHR, -OH, -SH, itd. i formirati kovalentne veze, kao što je prikazano na slici 10. β -CD može biti kovalentno vezan putem heterobifunkcionalnih reaktivnih boja koje sadrže monoklorotriazinske i vinil sulfonske skupine.



Slika 10. Vezivanje MCT- β -CD na pamuk [15]

Postoji još nekoliko načina vezivanja CD-a na tekstilnu površinu.

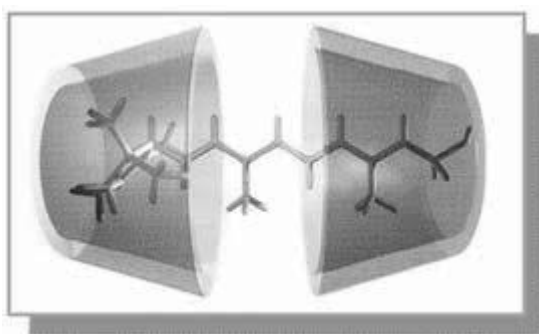
Fizikalne metode sastoje se od otapanja derivata CD-a s hidrofobnim lancima u polimernoj otopini prije formiranja samog vlakana. CD-i imaju tendenciju migriranja na površinu, tvoreći raspoložive šupljine za inkluzije.

Kemijske metode uključuju:

1. sinteze derivata CD-a s ionskim bočnim skupinama koje su u međusobnom djelovanju s ionskim skupinama vezanim za vlakna;
2. sinteze reaktivnih derivata CD-a koji se cijepa na tekstiliju uz pomoć veziva

Naslojavanje ciklodekstrina je jedna od najjednostavnijih metoda direktnog nanašanja na površinu tekstilije. Nanašanje se može provesti uranjanjem tekstilije u kupelj u kojoj se nalazi ciklodekstrin ili naslojavanjem mikro ili nano česticama. Učinkovitost nanašanja aktivnih tvari jako ovisi o vrsti vlakna, tehnološkim parametrima procesa i o reaktivnosti primjenjenih sredstva.[11]

Trajno učvršćivanje (fiksiranje) ciklodekstrina na vlakana jedan je od atraktivnih mogućnosti kemijske modifikacije tekstilnih materijala. Kompleksi se mogu vezati za tekstiliju uz pomoć vezivnog sredstva (umreživača). Za ovu su upotrebu najprikladniji reaktivni poliuretani, ali se često koriste i u vodi topljivi polimeri kao što je škrob i modificirani škrob, karboksi metil celuloza, sintetički lateks (poliizopreni), stiren-butadien, polivinilacetat i aminoaldehidne smole. CD stvaraju komplekse s raznim molekulama uključujući i one koje imaju kozmetički učinak, npr. mentol, kofein ili α -tokoferol (vitamin E).



Slika 11. Shematski prikaz vitamina E i ciklodekstrina [11]

2.3. Polikarboksilne kiseline i njihova primjena u obradi tekstla

Sposobnost polikarboksilnih kiselina (PCA) da djeluju na umrežavanje molekule celuloze, pri čemu se povećava otpornost materijala na gužvanje i dimenzijska stabilnost cluloznih tkanina, prvi put je uočena 1963. godine.

Kao umreživače moguće je primjenjivati sve vrste polikarboksilnih kiselina, bez obzira radi li se o ravnolančastim, aromatskim, zasićenim ili nezasićenim. U slučaju zsićenog

sustava potrebne su najmanje tri karboksilne skupine, a kod α , β nezasićenog sustava najmanje dvije karboksile skupine kako bi se omogućilo umrežavanje celuloze.

Efikasnost potencijalno sposobnih PCA je različita, a bolji efekti postižu se sa više karboksilnih skupina. Za uspješno plasiranje na tržištu osim tehnoloških parametara odučnu ulogu imaju i raspoloživost na tržištu, mogućnost proizvodnje i cijena. [16]

Polikarboksilne kiseline umrežavaju se s celulozom potpuno drugačijim mehanizmom reakcije, jer dok je kod klasičnih N-metilolnih sredstava mehanizam reakcije eterifikacija, ovdje je prisutna esterifikacija.

Mehanizam reakcije dugo nije bio sa sigurnošću utvrđen, no pokazala se ispravnost pretpostavke da se reakcija odvija u dva stupnja, pri čemu u prvom stupnju nastaje ciklički anhidrid, a u sljedećem stupnju reaktivni anhidrid reagira s celuloznim hidroksilnim skupinama [17].

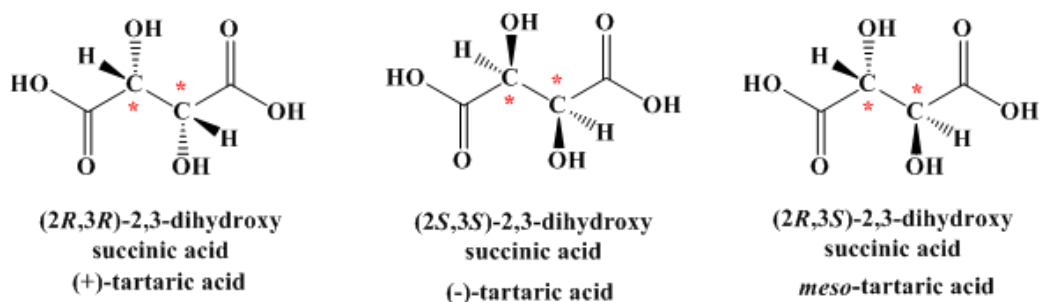
2.3.1. 2,3-dihidroksi butandionska kiselina (Vinska kiselina) – građa, fizikalno-kemijska svojstva

Vinska kiselina (po IUPAC-u *2,3-dihidroksi butandionska kiselina*) je bijela kristalna diprotonska organska kiselina. U prirodi se nalazi u mnogim biljkama kao što je grožđe, banane i tamarindi, a obično se kombinira sa sredstvima za dizanje tijesta, i jedna je od glavnih kiselina koje se nalaze u vinu. Dodaje se hrani kako bi se dobio kiseo ukus, ili se koristi kao antioksidans. Soli vinske kiseline se nazivaju tartarati. Predstavlja dihidroksilni derivat jantarne kiseline.

Prvi put je izolirana iz kalij tartarata koji je bio poznat i u antičko vrijeme pod imenom tartar, a opisao ga je Džabir ibn Hajjan oko 800. godine. Suvremeni proces proizvodnje je razvio švedski kemičar 1769.

Pojava kiralnosti u kemiji je otkrivena upravo proučavanjem vinske kiseline. Kiralnost je otkrio 1832. godine Jean Baptiste Biot, koji je uočio sposobnost vinske kiseline da rotira polariziranu svjetlost. Louis Pasteur je nastavio ovo istraživanje te je 1847. godine ispitivao oblik kristala amonij natrij tartarata, za koje je otkrio da su kiralni. Nakon što je ručno odvajao različite oblike kristala pod povećalom, Pasteur je prvi dobio uzorak vinske kiseline lijeve orijentacije (levotartarnu kiselinu) u čistom obliku.

Oblik vinske kiseline koji se nalazi u prirodi je L - (+) vinska kiselina ili dekstrorotatorna vinska kiselina. Njegov enantiomerni oblik, tj. slika u ogledalu D - (-) vinska kiselina, i akiralni mezo oblik može se dobiti u laboratoriju. (+) i (-) su enantiomeri, a mezo oblik predstavlja diastereoizomer u odnosu na ova dva oblika.[18]



Slika 12. Perspektivne formule stereoizomera vinske kiseline[19]

Također se može naći i optički neaktivan oblik vinske kiseline, a DL oblik je smjesa jednake količine L i D oblika. Naziva se racemična kiselina, a taj pojam kasnije je dobio drugo značenje za mješavine jednake količine dvaju enantiomernih oblika svih spojeva-racemata.



Slika 13. Kristali vinske kiseline viđeni pomoću svjetlosnog mikroskopa[18]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Zadatak rada

Cilj ovog rada bio je uvidjeti utjecaj 2,3- dihidroksi butandionske (vinske) kiseline na vezivanje β -ciklodekstrina s celuloznim i celuloza poliesterskim materijalom, te potom ispitati uspješnost i postojanost vezivanja primenom visokorezolucijskog skenirajućeg elektronskog mikroskopa (FE-SEM), Fourierovom transformacijom infracrvenog spektra (FTIR) i termogravimetrijske analize (TGA).

3.2. Primjena mikrovalova s ciljem obrade tekstilnih materijala

Mikrovalovi su dio elektromagnetskih valova u rasponu frekvencija od 300 MHz do 300 GHz. Valne duljine im iznose od 1 m do 1 mm. Elektromagnetski valovi općenito nastaju protokom struje kroz vodič što stvara električno i magnetsko polje. Promjena smjera gibanja struje uzrokuje pulsiranje oba polja i stvaranje elektromagnetnih valova koji se šire okomito na smjer struje koja ih je izazvala. Mikrovalovi djeluju isključivo na polarne molekule i uzrokuju dielektrično zagrijavanje. Energija mikrovalnih fotona je vrlo niska, svega 0,125kJ/mol te su iz tog razloga mikrovalovi neionizirajući i ne mogu direktno djelovati na molekularnu strukturu.

U procesima oplemenjivanja tekstila, mikrovalovi se mogu koristiti za zagrijavanje i sušenje tekstilnog materijala, kao i za fiksiranje. Osnovna razlika između konvencionalnog i mikrovalnog zagrijavanja je to što kod konvencionalnog toplina prelazi na materijal iz okolnog zraka konvekcijom ili kondukcijom te dolazi do velikog gubitka topline. Ovakav način zagrijavanja karakterizira prvenstveno površinsko sušenje i reakciju gdje unutrašnjost materijala ostaje hladnija od površine. Kod mikrovalnog zagrijavanja elektromagnetska energija prodire u unutrašnjost materijala te se iz unutrašnjosti širi prema površini čime se postiže jednoličnije zagrijavanje, a samim time i bolja kvaliteta reakcije unutar struktura obrađivanih materijala. Također, kod mikrovalnog zagrijavanja utrošak energije manji je za 60-70 % nego kod konvencionalnog.[20]

3.3 Materijali i postupci oplemenjivanja

3.3.1. Tekstilni materijal

U radu su korištene standardne tkanine 100% pamučna te mješavina PES/pamuk u omjeru 65:35 površinske mase 160 gm⁻².



Slika. 14. Pamučna tkanina (lijevo) i poliester pamučna tkanina (desno)

Pripremljeno je 20 uzoraka dimenzije 9 x 18 cm, 10 za pamuk i 10 za PES/pamuk, te je svakom pojedinačnom uzorku prije obrade određena masa.

3.3.2. Priprema smjese β-ciklodekstrina i eteričnog ulja

β-ciklodekstrin koji se koristio u radu proizvela je tvrtka CycloLab R&D Ltd, a korišteno eterično ulje za kompleksiranje je ulje čajevca (kemotip: terpineol 1,4,γ –terpinen), Pranarom International.

Inkluzijsko kompleksiranje β-ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca provedeno je po slijedećem postupku:

odvagana je količina od 25% β-ciklodekstina s obzirom na masu obrađivanog materijala

25% eteričnog ulja čajevca s obzirom na masu β-ciklodekstina

Reakcija kompleksiranja β-ciklodekstina i eterično ulje čajevca u navedenim količinama provedena je u mlinu RETSCH®-MM 400, pri frekvenciji od 25,0 Hz u trajanju od 10 min.

Dio tako priređenog kompleksa stavljen je u sušionik na 60°C u vremenu od 24h, a drugi dio smjese u hladnjak na 24 h.



Slika 15. Mlin- RETSCH®-MM 400

3.3.3. Priprema kupelji za vezivanje β -ciklodekstrina na materijal

Pripremljena je kupelj u omjeru 1:10 s obzirom na masu materijala sljedećeg sastava:

- 1) 70 g/l VINSKE KISELINE, TCI-ITRIJ
- 2) 65 g/l natrijevog hipofosfit hidrata(SHP), Sigma Aldrich
- 3) 25% na masu materijala β -ciklodekstrina, CycloLab R&D Ltd
- 4) 25 % na masu β -ciklodekstrin eteričnog ulja čajevca, Pranarom International
- 5) 1g/l sredstva za kvašenje - neionski tenzid
- 6) deionizirana voda

U svaku kupelj stavili smo po 5 uzoraka, zatim impregnirali uzorak kroz fular uz efekt cijedenja 100% pri- brzini prolaza: 1m/min. Nakon toga slijedi odležavanje uzoraka u vremenu od 45 h. Dio uzoraka stavljen je na odležavanje u hladnjak , a dio je ostavljen na sobnoj temperaturi također u vremenu od 45 h.



Slika. 16. Kada za odležavanje

Po završetku odležavanja dio uzoraka je podvrgnut obradi u mikrovalnoj u trajanju od 8 min pri snazi od 50% u teflonskoj kadi. Nakon obrade u mikrovalnoj pećnici uzorci su ocijeđeni na fularu pri brzini od 1 m/min i opterećenju od 15 kg/cm, Slijedi sušenje na rasteznom sušioniku (*Benz*) u trajanju od 2 min na 80°C, te termokondenziranje 1 min na 170°C.

Drugi dio uzoraka je nakon odležavanja ocijeđen na fularu pri istim uvjetima prethodno navedenim te je provedeno sušenje i termokondenzacija pod istim uvjetima kao i nakon mikrovalne obrade.

3.3.4. Pranje

Nakon obrada, polovica uzoraka je oprana s ciljem ispitivanja postojanosti obrada.

Postupak pranja je proveden uz omjer kupelji je 1:20 u uvjetima koji su propisani standardom EN ISO 6330:2012.

Postupak pranja proveden je u uređaju tvrtke Mathis u skladu s standardiziranom metodom ISO 6330:2012 uz dodatak 2,5 g/l standardnog detergenta (ECE-2, COLOR DETERGENT, ORDER CODE: 88031) bez optičkih bijelila programom washtest uslijed kojeg dolazi do laganog zagrijavanja do 40°C, zagrijava se 4°C/min dok ne dosegne temperaturu od 40°C te na toj temperaturi pere 30 min. Nakon toga uzorke smo isprali u 4 vode, te osušili u rasteznom sušionku Benzu na 80°C 2,5 min.

Sve uzorke nakon pranja, ispiranja i sušenja smo izvagali.



Slika. 17. *Pranje uzoraka u uređaju tvrtke Mathis*

3.3.5. Pregled uzoraka i obrada

Tablica 2. *Legenda oznake uzoraka*

Uzorak	Objašnjenje
P_V_CD_H_RS	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline
P_V_CD_H_RS_ opr	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline, proveden jedan ciklus pranja
P_V_CD_H_MW	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici
P_V_CD_H_MW_ opr	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici, proveden jedan ciklus pranja
P_V_CD_S_RS	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline

P_V_CD_S_RS_ opr	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline, proveden jedan ciklus pranja
P_V_CD_S_MW	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici
P_V_CD_S_MW_ opr	Pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici, proveden jedan ciklus pranja
PES/P_V_CD_H_ RS	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline
PES/P_V_CD_H_ RS_opr	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline, proveden jedan ciklus pranja
PES/P_V_CD_H_ MW	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici
PES/P_V_CD_H_ MW_opr	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u hladnjaku 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici, proveden jedan ciklus pranja
PES/P_V_CD_S_ RS	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline
PES/P_V_CD_S_ RS_opr	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline, proveden jedan ciklus pranja

PES/P_V_CD_S _MW	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici
PES/P_V_CD_S _MW_opr	Poliester/pamuk, smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja pripremljena uz odležavanje u sušioniku na 60°C u trajanju od 24h, obrada u kupelji uz primjenu vinske kiseline provedena u mikrovalnoj pećnici, proveden jedan ciklus pranja

3.4. Instrumentalne metode ispitivanja

3.4.1. Visokorezolucijski skenirajući elektronski mikroskop (FE-SEM)

Skenirajući elektronski mikroskop korišten je za karakterizaciju morfologije površine, te potvrđivanje vezivanja čestica β -ciklodekstrina s celuloznim i celuloza poliesterskim materijalom. Slike uzoraka prije i nakon obrada snimljene su na visokorezolucijskom skenirajućem elektronskom mikroskopu (FE-SEM), Tescan, MIRA\\LMU, Češka, uz različita povećanja. Uzorci su prije snimanja naporivani kromom 4 min u naporivaču Quorum-Q150T ES.



Slika 18. Visokorezolucijski skenirajući elektronski mikroskop (FE-SEM)

3.4.2. Fourierova infracrvena spektroskopija (FTIR)

Fizikalno-kemijska analiza uzoraka provedena je spektrometrom s Fourierovom transformacijom infracrvenog spektra (FTIR) (Perkin Elmer, softare Spectrum 100). Preciznost spektroskopije s Fourierovom transformacijom infracrvenog spektra (FTIR) omogućuje način na koji dolazi do pojave spektralnih vrpca pri čemu sve frekvencije koje dolaze iz infracrvenog izvora padaju istovremeno na detektor i tijekom mjerenja cijelo spektralno područje pridonosi signalu. Takva tehnika ima izuzetnu točnost valnih brojeva od $0,01\text{ cm}^{-1}$, što pridonosi utvrđivanju niskih koncentracija pojedinih skupina spojeva [21].



Slika 19. *Fourierov transformirajući infracrveni spektrofotometar s ATR (Attenuated Total Reflection) mjernim sustavom Perkin Elmer*

Obradeni uzorci radi preciznijeg detektiranja veza odgovornih za umrežavanje β -ciklodekstrina primjenom Fourierove transformirajuće infracrvene spektrofotometrije u ATR tehnici, uzorci suprije skeniranja podvrgnuti postupku obrade u 0,1mol/L NaOH u trajanju od 4 minute te nakon toga osušeni u sušioniku na 90 °C.

3.4.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda termalne analize koja se temelji na mjerenju promjene mase uzorka kao funkcije temperature ili kao funkcije vremena (pri konstantnoj temperaturi). TGA je široko primjenjivana metoda koja se koristi za: karakterizaciju i identifikaciju materijala, sastav uzorka, određivanje udjela organskog otapala u uzorku, određivanje anorganskog udjela u uzorku (pepeo), udio aditiva kao i mehanizam i kinetiku razgradnje.



Slika 20. Termogravimetrijski uređaj Pyris 1 TGA (Perkin Elmer)

Uređaj za termogravimetrijsku analizu u osnovi se sastoji od precizne vage povezane s posudicom za uzorak koja se nalazi unutar pećnice koja omogućuje precizno zagrijavanje uzorka.

TGA instrument može zagrijati uzorak do temperature od 1000°C (ovisno o vrsti peći koju koristi) i može se kombinirati zajedno s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) ili masenom spektrometrijom. Rezultati mjerenja prikazuju se grafom ovisnosti mase o temperaturi u slučaju da se tijekom mjerenja mijenja temperatura ili ovisnost mase o vremenu ukoliko je temperatura prilikom mjerenja konstantna. Za točno određivanje temperature određene promjene može se koristiti i prva derivacija dobivene krivulje.

Čimbenici koji utječu na TG analizu s obzirom na prirodu uzorka su:

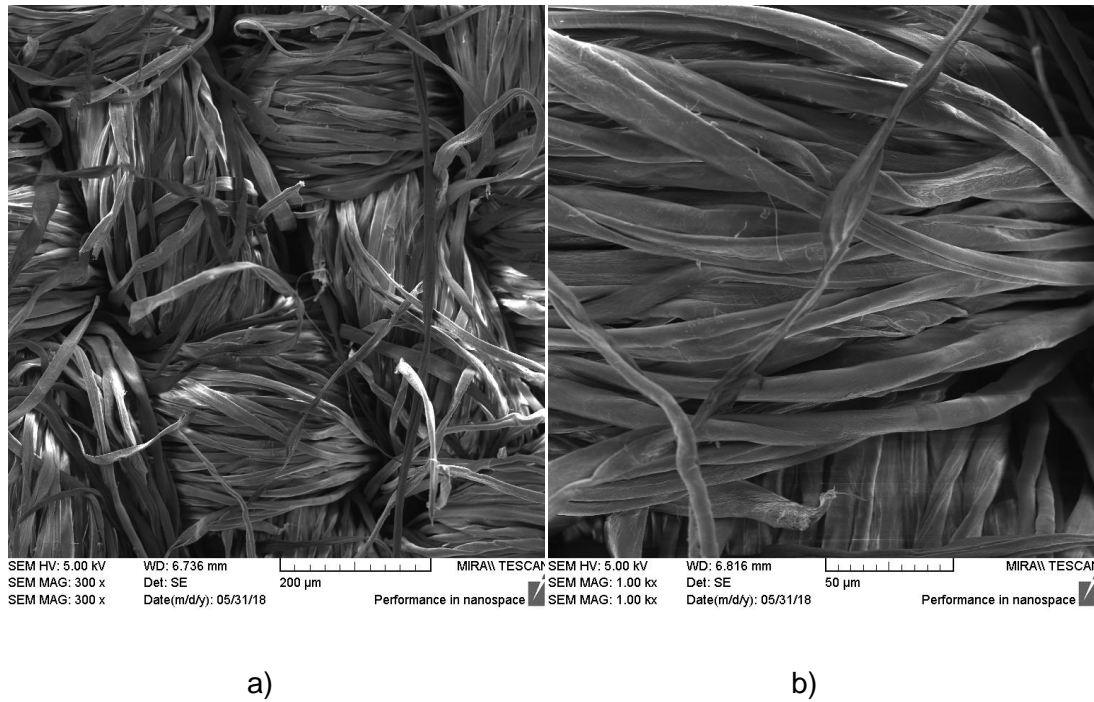
- Gustoća i granulacija uzorka
- Kemijski sastav
- Toplinska provodnost
- Masa
- Entalpija reakcije
- Razgradljivost plinovitih produkata nastalih tijekom TG analize

Da bi se olakšala identifikacija procesa koji uzrokuju promjenu mase, TGA metoda se sve više koristi u kombinaciji s DSC ili DTA metodama. [22]

TG (termogravimetri) uzoraka dobiveni su pri temperaturi između 50 i 850 °C pri brzini grijanja od 30 °C/min. Prije termičke analize, uzorci su izrezani na komadiće prosječne težine otprilike 1 mg, a ukupna masa uzorka u analizi kreće se od 5 - 10 mg.

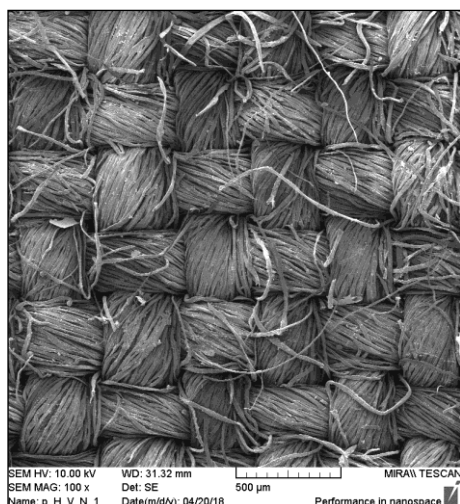
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Morfološka karakteristika površine skenirajućim elektronskim mikroskopom

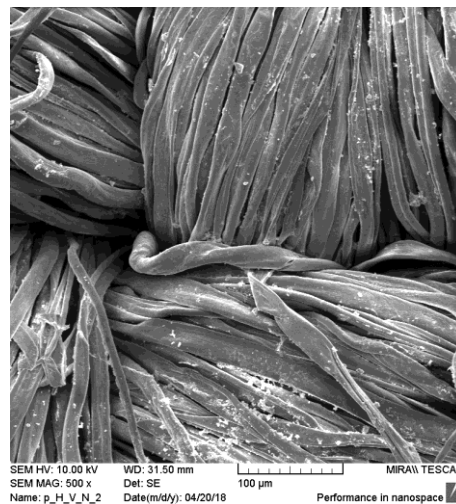


Slika 21. *Uzorak neobrađene pamučne tkanine pri povećanjima: a) 300x i b) 1000x*

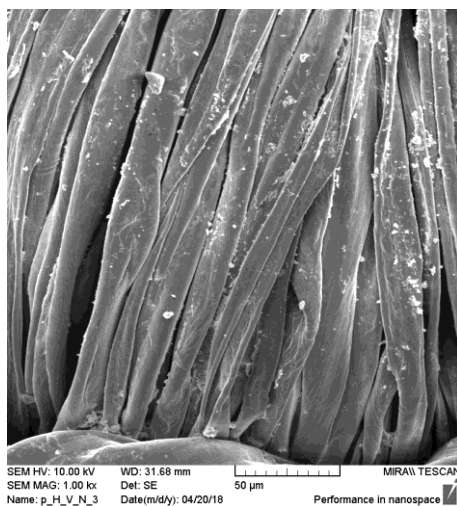
Slika 21 prikazuje uzorak standardne pamučne tkanine pri povećanjima od 300x i 1000x.



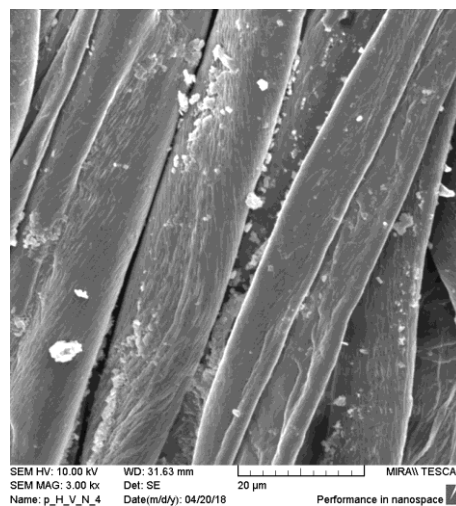
a)



b)



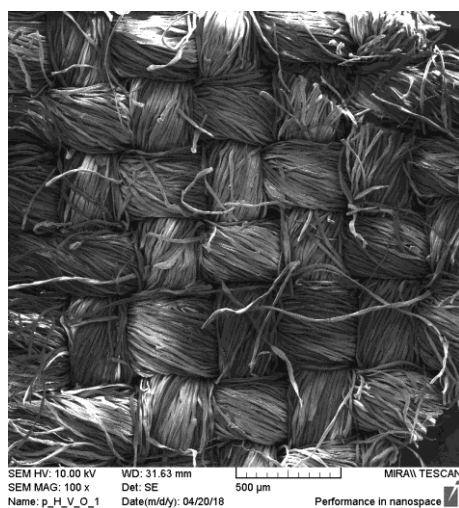
c)



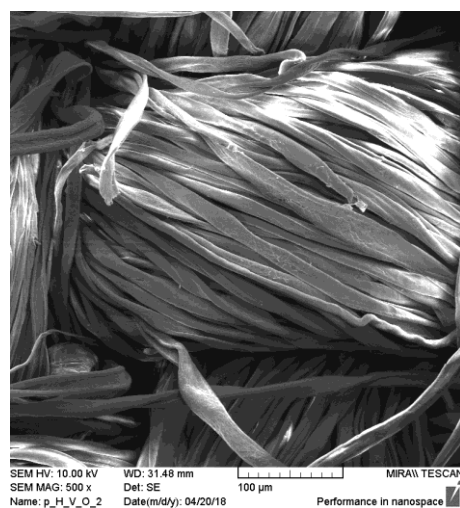
d)

Slika 22. *Uzorak P_V_CD_H_RS pri povećanjima: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta*

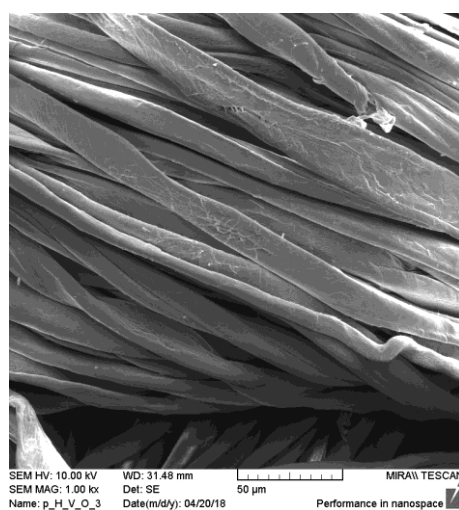
Na slici 22 prikazan je uzorak celuloznog materijala P_V_CD_H_RS. Morfološkom karakterizacijom površine vlakana uzorka vidljiva je velika prekrivenost česticama uz pojavu nakupina čestica β -ciklodekstrina.



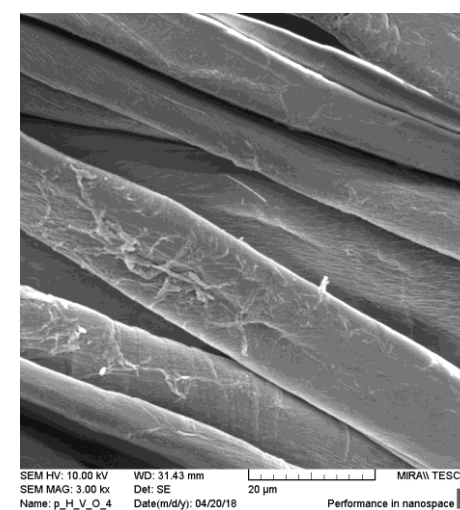
a)



b)



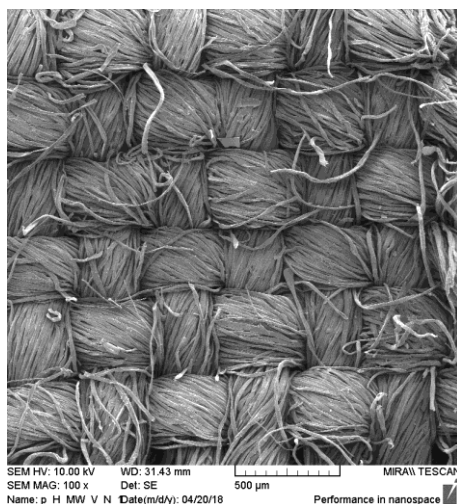
b)



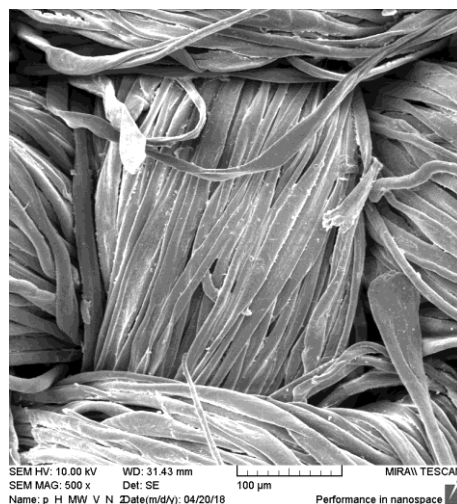
c)

Slika 23. Uzorak *P_V_CD_H_RS_opr* pri povćanjima: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta

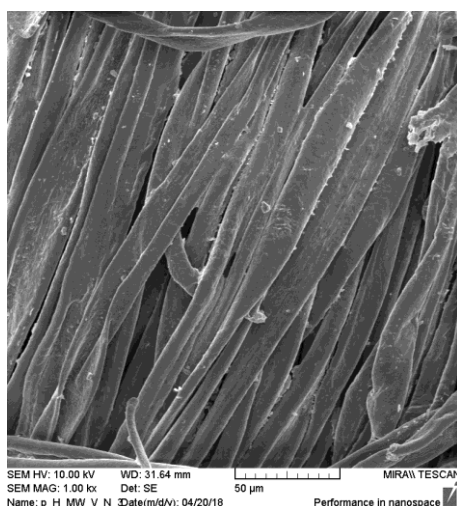
Na slici 23 prikazan je uzorak *P_V_CD_H_RS_opr* pri različitim povećanjima. U odnosu na neoprani uzorak, vidljiva je smanjena prisutnost čestica β -ciklodekstrina na površini vlakana uz laganu fibrilaciju površine vlakna..



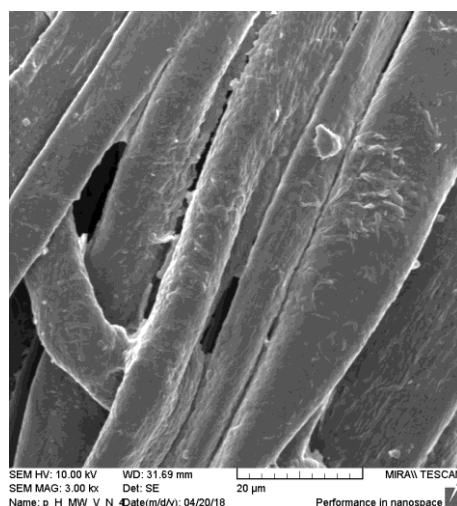
a)



b)



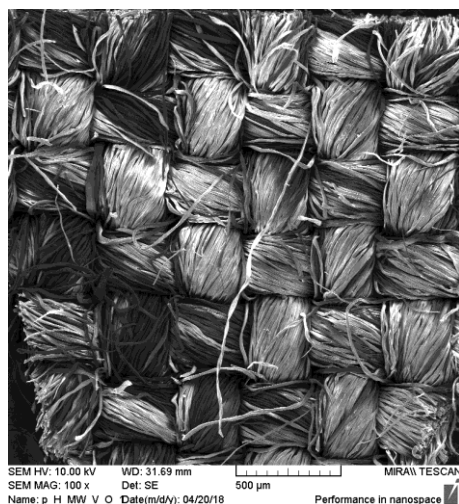
c)



d)

Slika 24. *Uzorak P_V_CD_H_MW pri povećanjima: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta*

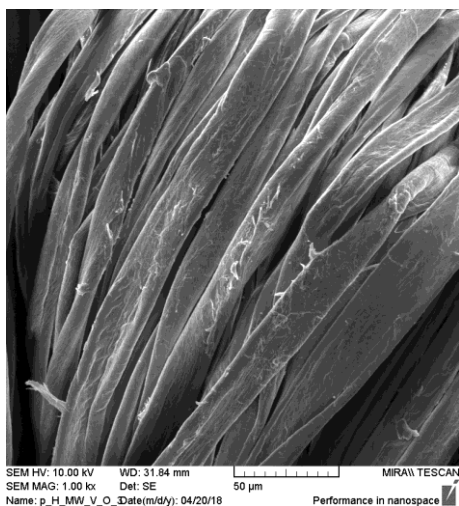
Na slici 24 prikazana je morfologija površine vlakana celuloznog uzorka obrađenog β -ciklodekstrinom i eteričnim uljem koje je prethodno bilo u hladnjaku na 24h te je uzorak obrađen u mikrovalnoj pećnici (P_V_CD_H_MW). Površina uzorka neravnomjerno je prekrivena česticama β -ciklodekstrina većih i manjih dimenzija uz pojavu anglomerata. Distribucija čestica je vidljiva po cijeloj površini uzorka.



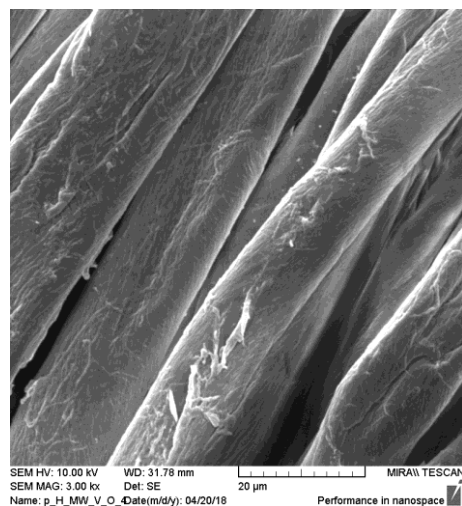
a)



b)



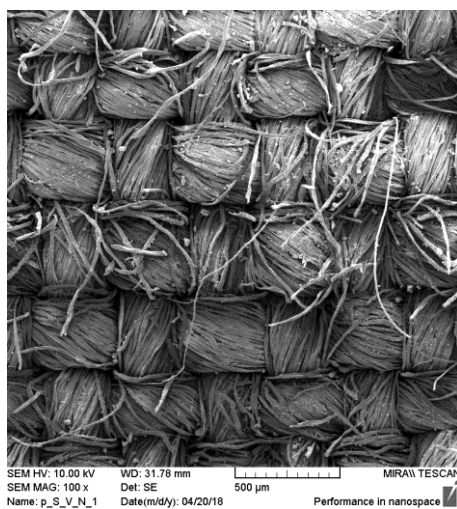
c)



d)

Slika 25. Uzorak *P_V_CD_H_MW_opr* pri povećanjima: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta

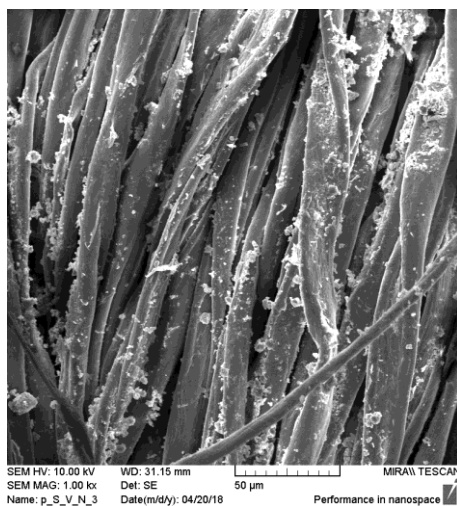
Na slici 25 prikazana je površina celuloznog uzorka *P_V_CD_H_MW_opr* obrađenog β -ciklodekstrinom u mikrovalnoj pećnici gdje je smjesa β -ciklodekstrina i eteričnog ulja prethodno bila u hladnjaku 24h, nakon provedenog ciklusa pranja. Na površini vlakana, vidljive su čestice β -ciklodekstrina ostale nakon pranja što ukazuje na njihovo vezivanje, no njihova je prisutnost smanjena u odnosu na neoprani uzorak. Morfologija površine uzorka ukazuje na pojavu fibrilacije na pojedinim mjestima vlakna do koje je došlo pretpostavljamo utjecajem kemije, mehanike i topline u određenom vremenu pranja.



a)



b)



c)



d)

Slika 26. *Uzorak P_V_CD_S_RS pri povećanjima od a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta*

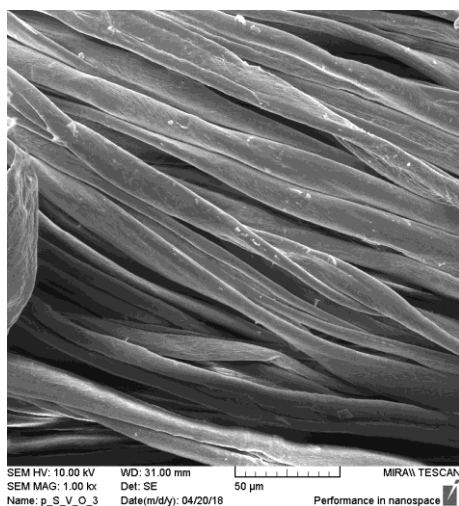
Na slici 26 prikazakana je uzorak P_V_CD_S_RS. Površina vlakana je u velikoj mjeri prekrivena česticama i nakupinama čestica β -ciklodekstrina koje su neravnomjerno distribuirane po površini uzorka.



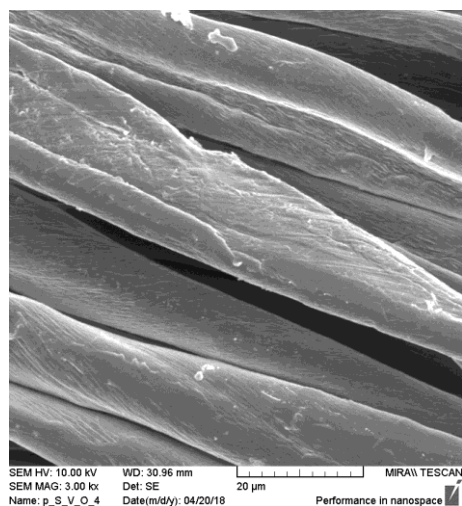
a)



b)



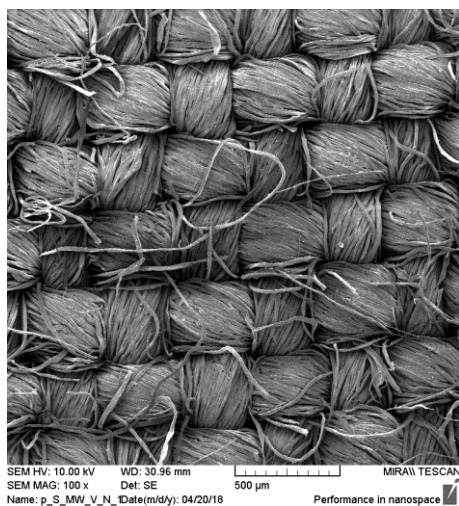
c)



d)

Slika 27. *Uzorak P_V_CD_S_RS_opr pri povećanjima od a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta*

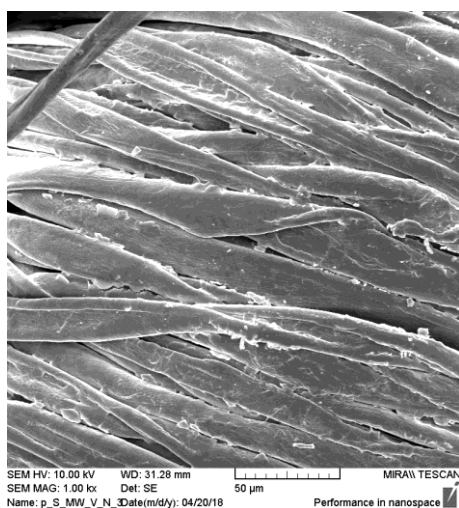
Slika 27 prikazuje uzorak P_V_CD_S_RS_opr. Uvidom u SEM slike jasno je vidljiva prisutnost čestica β -ciklodekstrina na površini vlakana i nakon provedenog procesa pranja. Iz navedenog možemo zaključiti da je došlo do vezivanja čestica s celuloznim materijalom. Umrežavanje s celulozom potvrđuje prisutnost čestica, ali u manjoj količini.



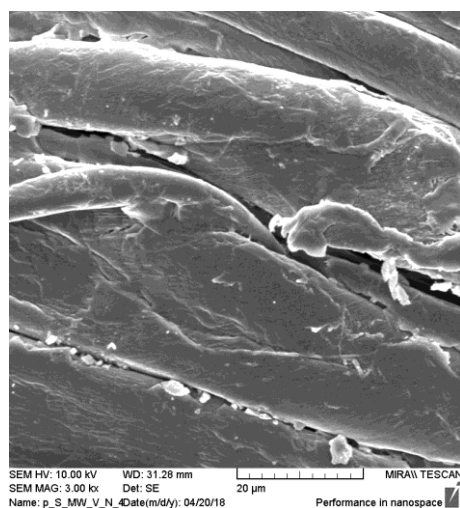
a)



b)



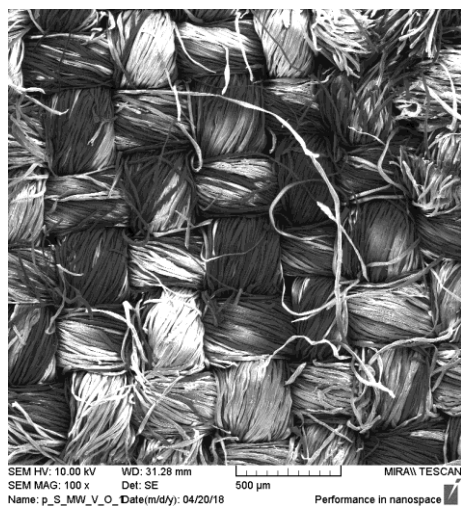
c)



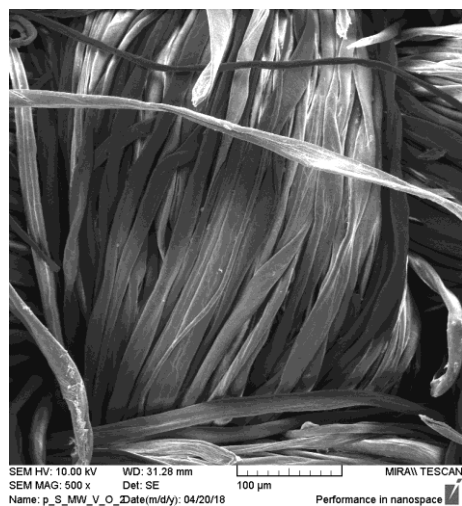
d)

Slika 28. Uzorak *P_V_CD_S_MW* pri povećanjima od a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta

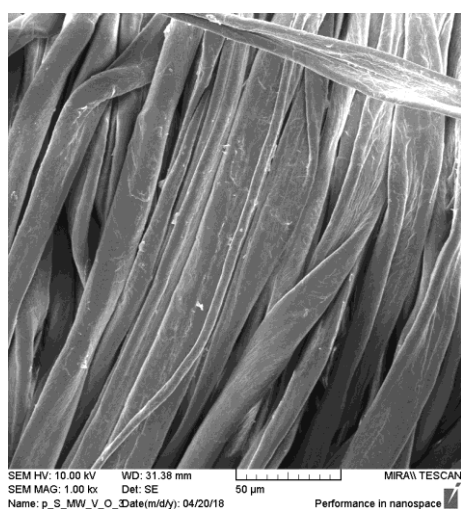
Na slici 28 prikazana je morfologija površine vlakana celuloznog uzorka *P_V_CD_S_MW*. Površina uzorka neravnomjerno je prekrivena česticama β -ciklodekstrina većih i manjih dimenzija.



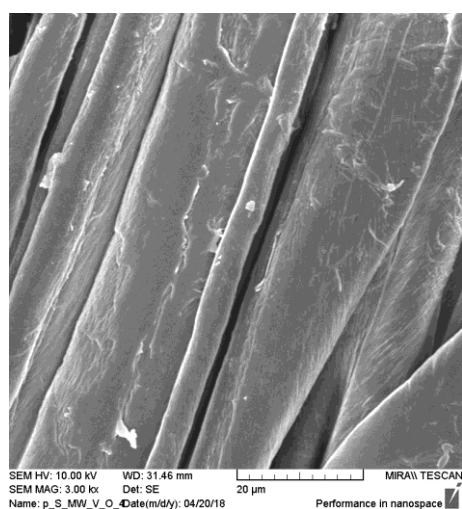
a)



b)



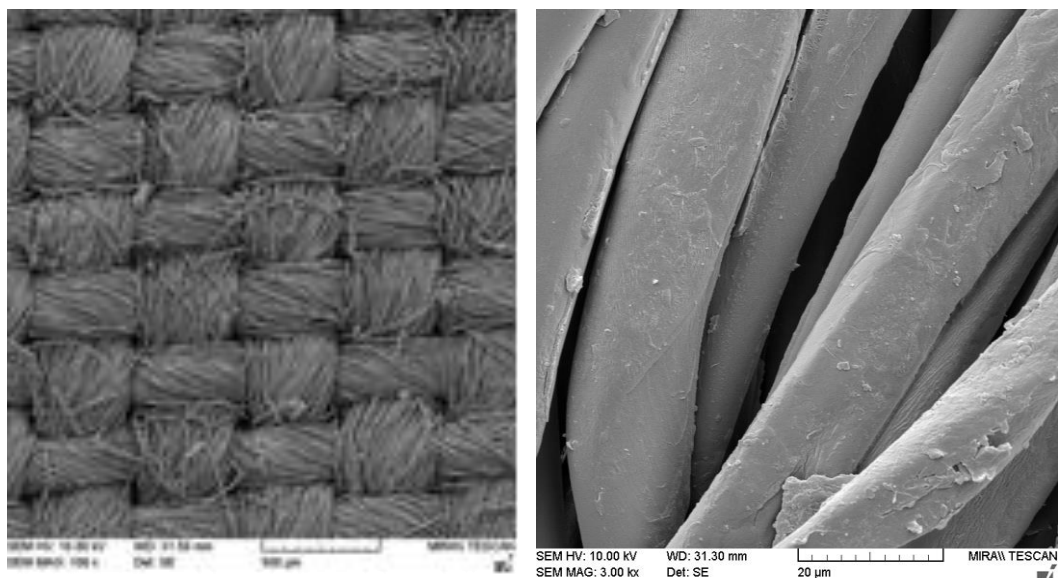
c)



d)

Slika 29. *Uzorak P_V_CD_S_MW_opr pri povećanjima od a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta*

Slika 29 prikazuje morfologiju vlakana celuloznog uzorka P_V_CD_S_MW_opr. Na površini vlakana, slabo su vidljive čestice nakon pranja što ukazuje na njihovo vezivanje, no njihova je prisutnost smanjena u odnosu na neoprani uzorak.

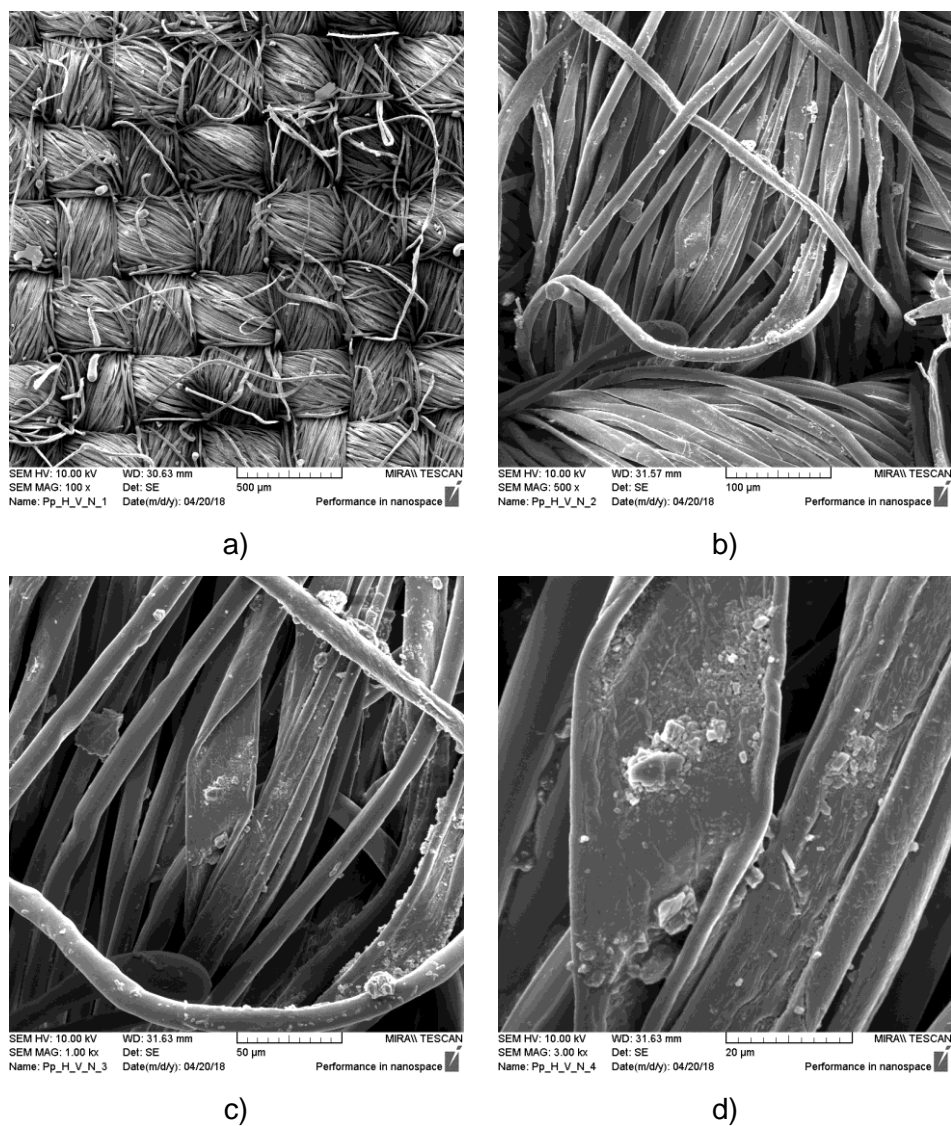


a)

b)

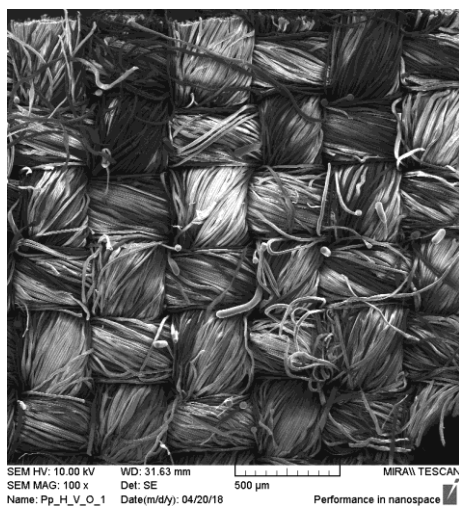
Slika 30. *Uzorak neobrađene poliester pamučne tkanine pri povećanjima od a) 100x i b) 3000x*

Slika 30 prikazuje morfološku građu vlakana standardne neobrađene poliester pamučne tkanine pri povećanjima od 100x i 3000x.



Slika 31. *Uzorak PES/P_V_CD_H_RS pri povećanjima od a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta*

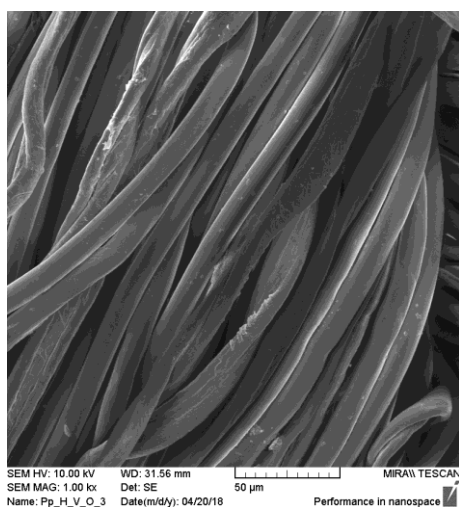
Na slici 31 prikazan je uzorak smjese β -ciklodekstrina i eteričnog ulja bila u PES/P_V_CD_H_RS. Morfološkom karakterizacijom površine vlakana uzorka vidljiva je neravnomjerna prekrivenost česticama i nakupinama čestica β -ciklodekstrina.



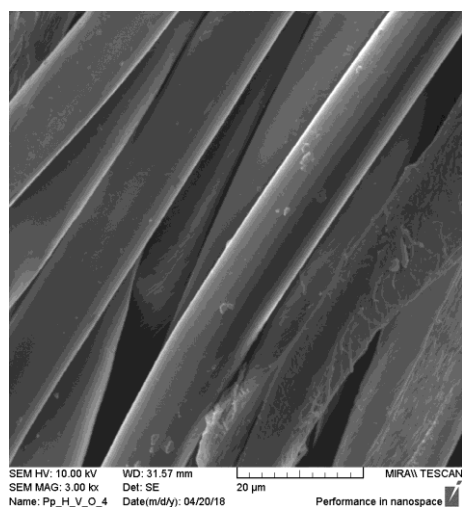
a)



b)



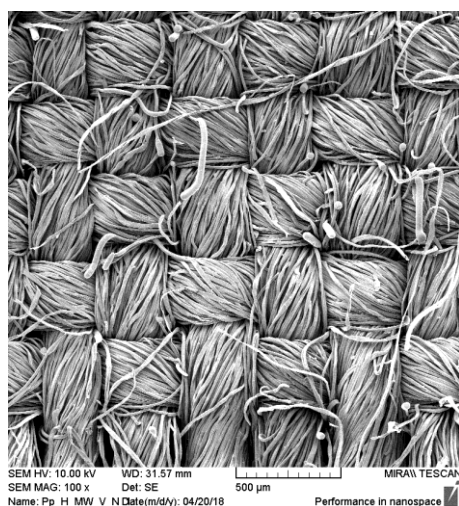
c)



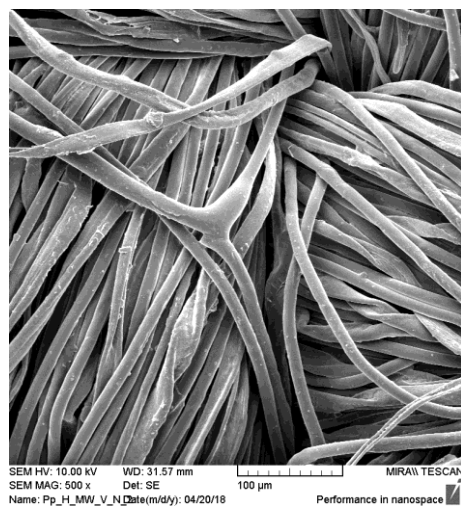
d)

Slika 32. *Uzorak PES/P_V_CD_H_RS_opr pri povećanjima od: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta*

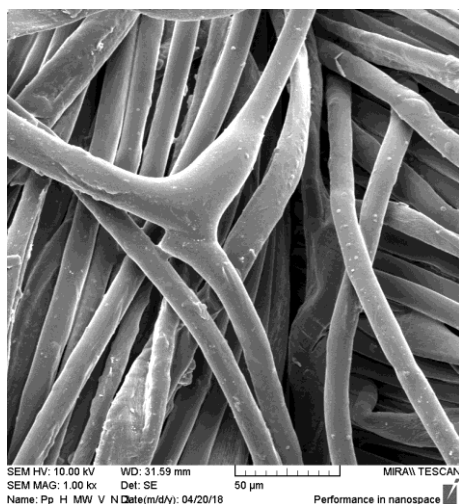
Na slici 32 prikazan je uzorak PES/P_V_CD_H_RS_opr. U odnosu na neoprani uzorak, vidljiva je smanjena prisutnost čestica β -ciklodekstrina na površini vlakana.



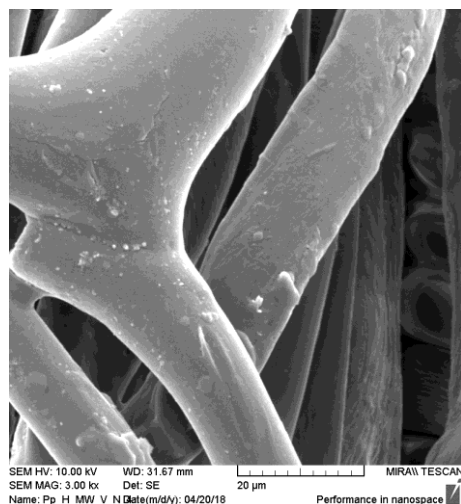
a)



b)



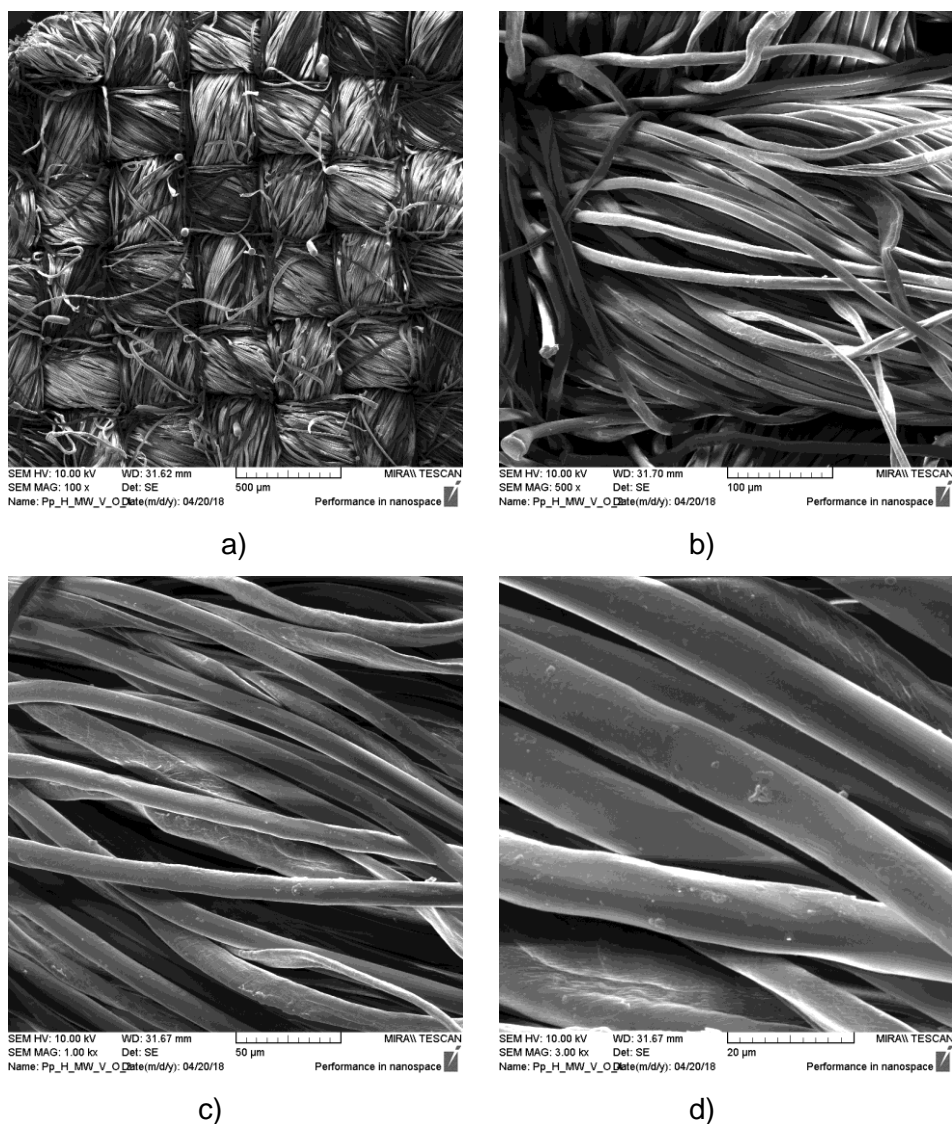
c)



d)

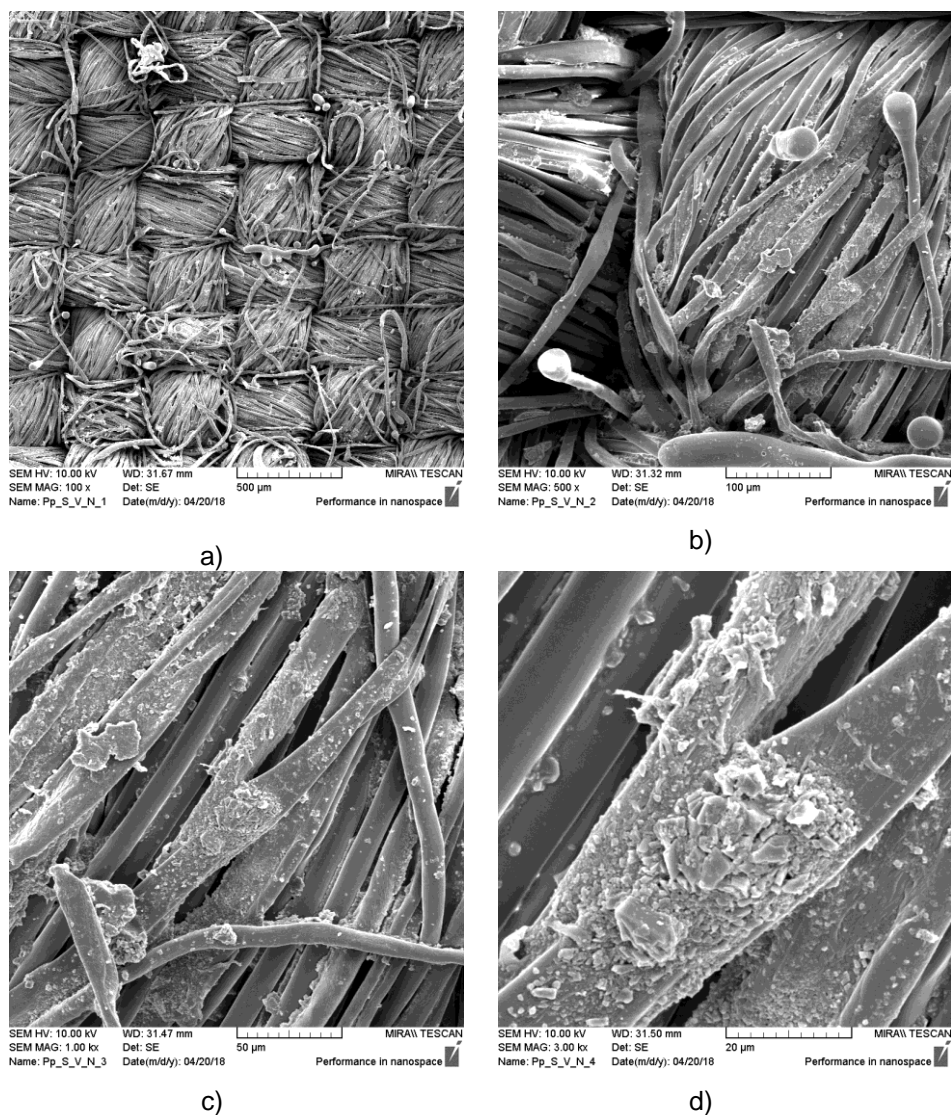
Slika 33. *Uzorak PES/P_V_CD_H_MW pri povećanjima od: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta*

Na slici 33 prikazana je morfologija površine vlakana poliester pamučnog uzorka PES/P_V_CD_H_MW. Površina uzorka neravnomjerno je prekrivena česticama β -ciklodekstrina većih i manjih dimenzija.



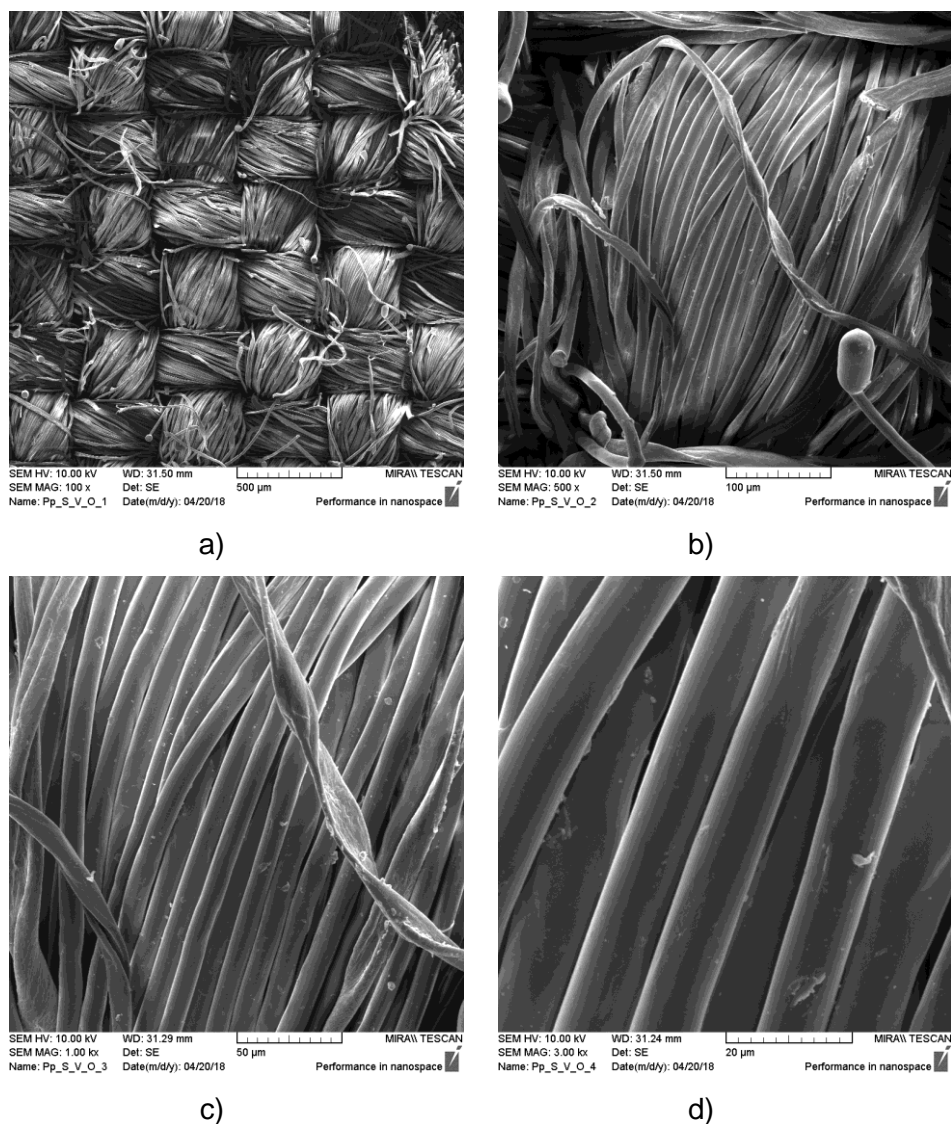
Slika 34. Uzorak PES/P_V_CD_H_MW_opr pri povećanjima od: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta

Na slici 34 prikazana je površina poliester pamučnog uzorka PES/P_V_CD_H_MW_opr. Na površini vlakana, vidljive su čestice β -ciklodekstrina ostale nakon pranja što ukazuje na njihovo vezivanje, no njihova je prisutnost smanjena u odnosu na neoprani uzorak.



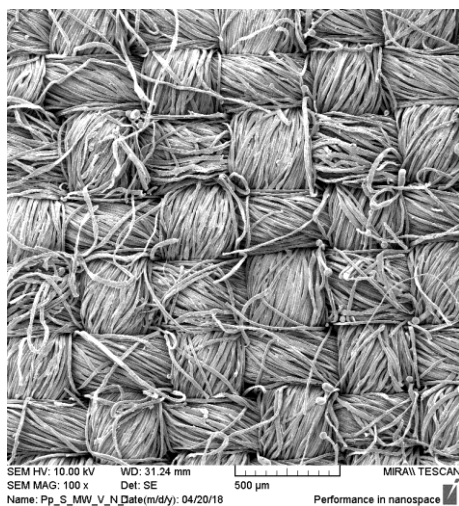
Slika 35. Uzorak PES/P_V_CD_S_RS pri povećanjima od: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta

Na slici 35 prikazana je morfologija vlakana poliester pamučnog uzorka PES/P_V_CD_S_RS. Površina vlakana je u velikoj mjeri prekrivena česticama i nakupinama čestica β -ciklodekstrina gdje β -ciklodekstrini imaju oblik kristala.

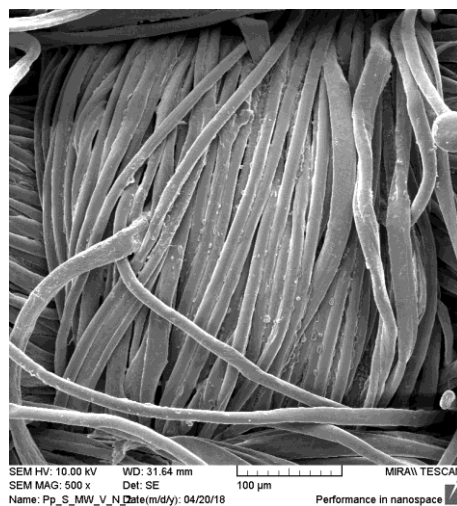


Slika 36. *Uzorak PES/P_V_CD_S_RS_opr pri povećanjima od: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta*

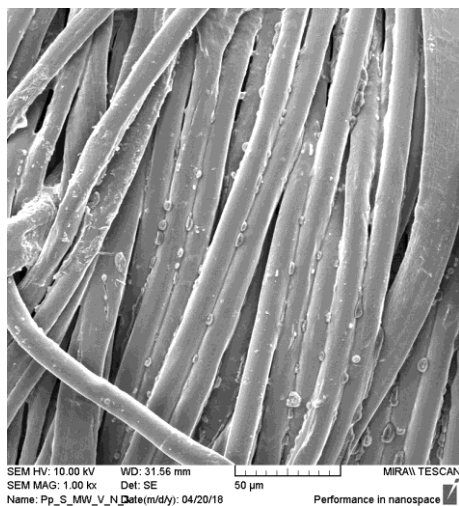
Slika 36 prikazuje morfologiju površine PES/P_V_CD_S_RS_opr nakon provedenog ciklusa pranja obrađenog kompleksom β -ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca na konvencionalan način, gdje kompleksiranje β -ciklodekstrina i eteričnog ulja provedeno u sušioniku na 60°C 24h. Umrežavanje kompleksa β -ciklodekstrina-čajevac s celulozom potvrđuje prisutnost čestica na površini vlakana i nakon provedenog procesa pranja, no u znatno smanjenoj količini.



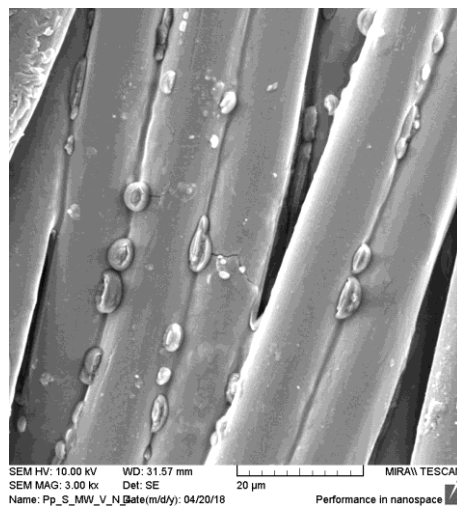
a)



b)



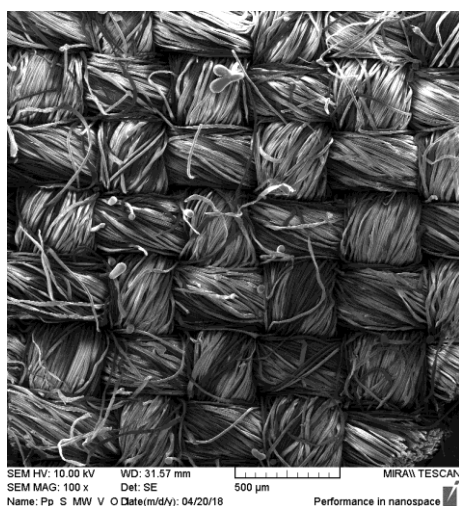
c)



d)

Slika 37. *Uzorak PES/P_V_CD_S_MW pri povećanjima od: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta*

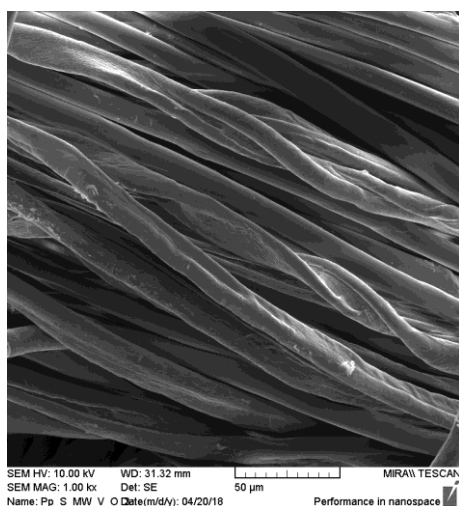
Na slici 37 prikazana je morfologija površine vlakana PES/P_V_CD_S_MW uzorka obrađenog β -ciklodekstrinom i eteričnim uljem koje je prethodno bilo u sišioniku na 60°C 24h te je uzorak obrađen u mikrovalnoj pećnici. Vidljiva je prekrivenost cijele površine uzorka pravilno raspoređenim česticama ciklodekstrina uz pojavu tvorevina okruglog oblika (d) nastalih uslijed obrade u mikrovalnoj peći.



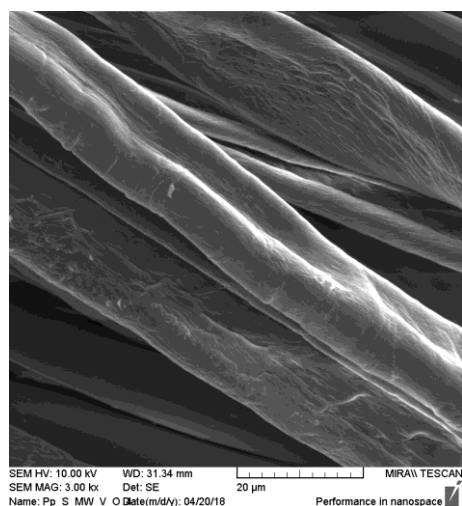
a)



b)



c)



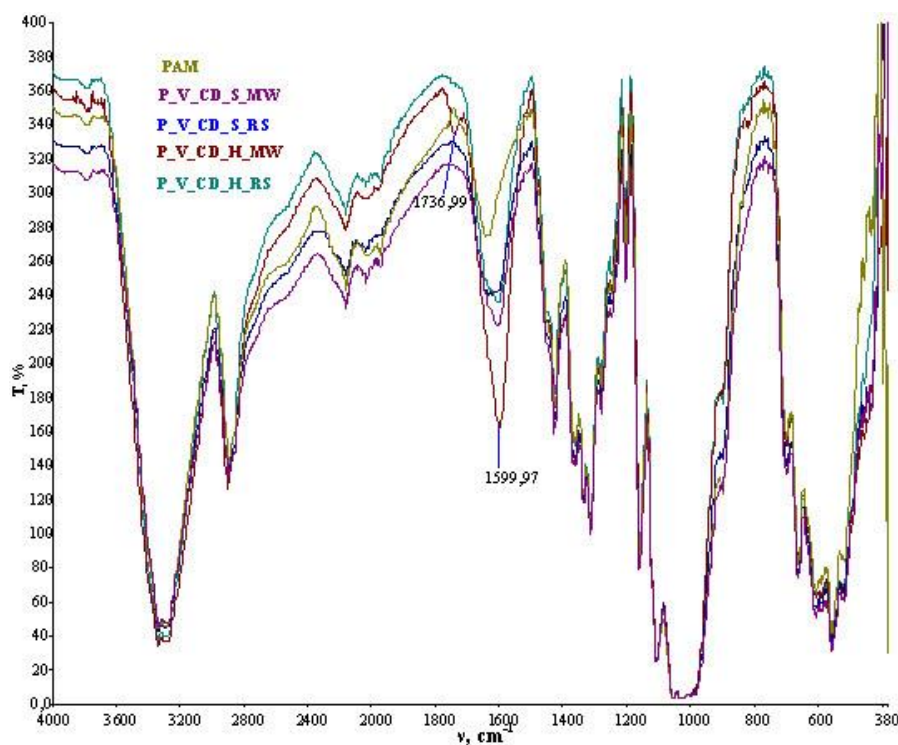
d)

Slika. 38. Uzorak PES/P_V_CD_S_MW_opr pri povećanjima od: a) 100, b) 500, c) 1000 i d) 3000 puta

Slika 38 prikazuje morfologiju vlakana PES/P_V_CD_S_MW_opr uzorka nakon provedenog ciklusa pranja obrađenog β -ciklodekstrinom u mikrovalnoj peći, gdje je smjesa β -ciklodekstrina i etričnog ulja prethodno bila u sušioniku na 60°C 24h. Na površini vlakana, slabo su vidljive čestice nakon pranja što ukazuje na njihovo vezivanje, no njihova je prisutnost smanjena u odnosu na neoprani uzorak.

4.2. FTIR spektri

S ciljem praćenja fizikalno-kemijskih promjena nastalih na standardnim materijalima obradom svi uzorci su podvrgnuti analizi na FTIR-u primjenom ATR tehnike. Spektralne vrpce snimljenih uzoraka prikazane su na slikama od 37 do 40.



Slika 39. *Spektre uzoraka pamuka, P_V_CD_S_MW, P_V_CD_S_RS, P_V_CD_H_MW i P_V_CD_H_RS_ snimljeni na FTIR-ATR spektrometru*

Slika 39 prikazuje spektre neobrađenog pamučnog materijala te uzorke obrađene na konvekcionalan način (P_V_CD_S_RS, P_V_CD_H_RS) i mikrovalovima (P_V_CD_S_MW, P_V_CD_H_MW).

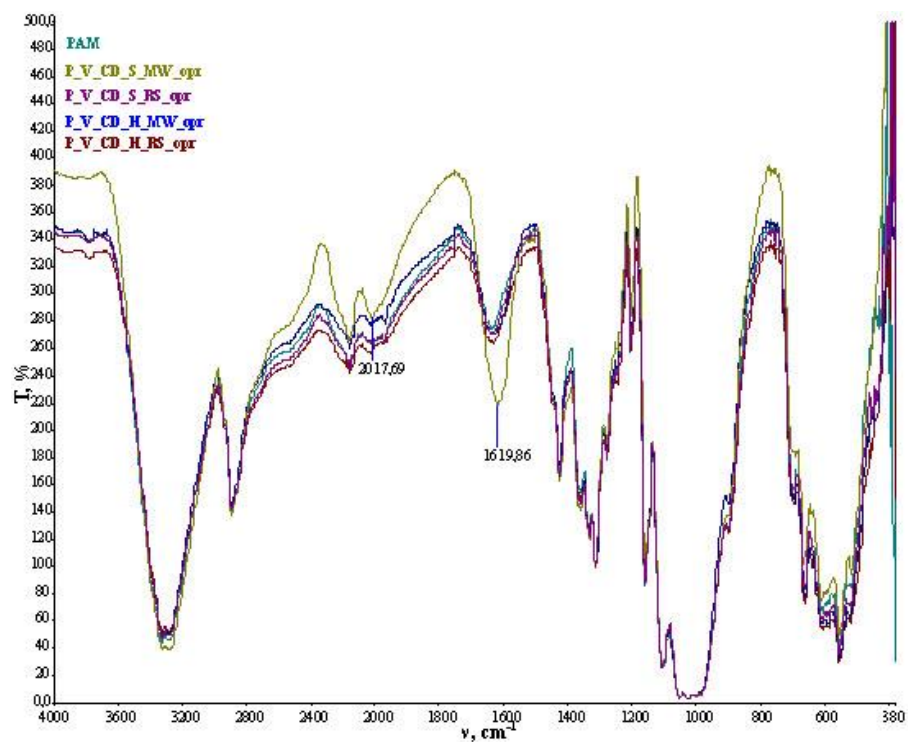
Iz prikazanih spektara vidljivo je da je do promjene u spektralnoj vrpci s obzirom na standardnu neobrađenu pamučnu tkaninu došlo kod uzorka P_V_CD_H_MW.

Promjene u valnim područjima 1736,99 cm^{-1} i 1599,97 cm^{-1} karakteristične za karboksilat estere i karboksilat anione vidljive su na uzorku obrađenom u mikrovalnoj pećnici (P_V_CD_H_MW) no nakon provedenog ciklusa pranja dolazi do izostajanja pikova pri navedenim valnim brojevima, što upućuje na izostanak esterifikacije celuloze i inkluzijskog kompleksa β -CD-eterično ulje posredstvom vinske kiseline. Vidljive

promjene na uzorku P_V_CD_H_MW_opr (slika 40) su u povećanju intenzitetu pika u području $1619,86\text{ cm}^{-1}$ u kojem se detektiraju primarni alkoholi te s obzirom na navedeno možemo pretpostaviti da postoji inkluzijskog kompleksa β -CD-eterično ulje u strukturi celuloznog materijala.

Tablica 3. Stupanj esterifikacije uzoraka P_V_CD_S_MW, P_V_CD_S_RS, P_V_CD_H_MW, P_V_CD_H_RS

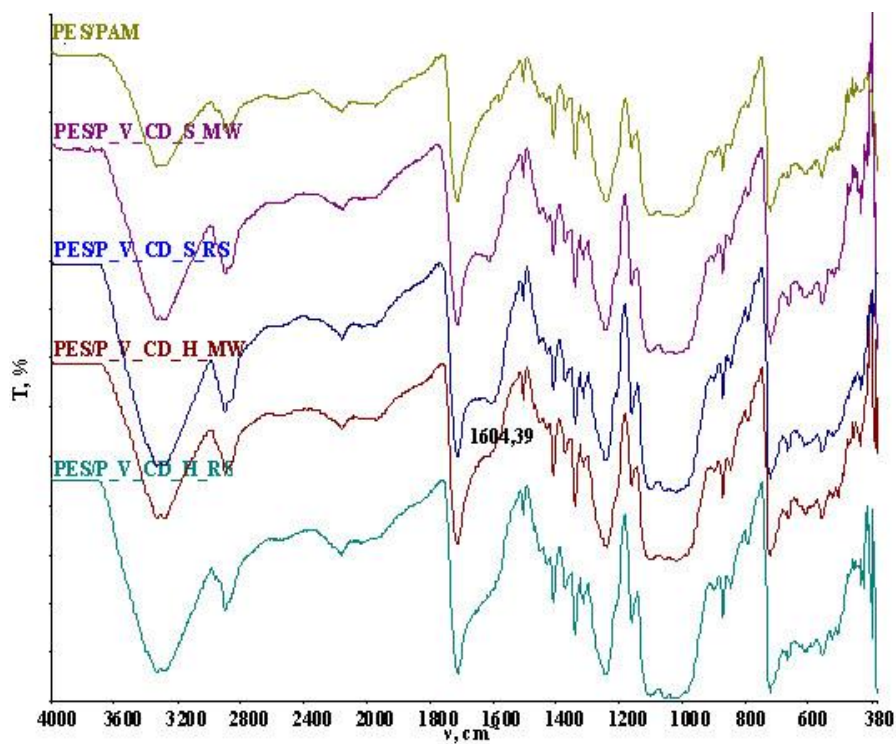
UZORAK	D.E.,%
P_V_CD_S_MW	/
P_V_CD_S_RS	/
P_V_CD_H_MW	52
P_V_CD_H_RS	/



Slika. 40. Sprektri uzoraka pamuka, *P_V_CD_S_MW_opr*, *P_V_CD_S_RS_opr*, *P_V_CD_H_MW_opr*, *P_V_CD_H_RS_opr* snimljeni na FTIR-ATR spektrometru

Tablica 4. Stupanj esterifikacije uzoraka *P_V_CD_S_MW_opr*, *P_V_CD_S_RS_opr*, *P_V_CD_H_MW_opr* i *P_V_CD_H_RS_opr*

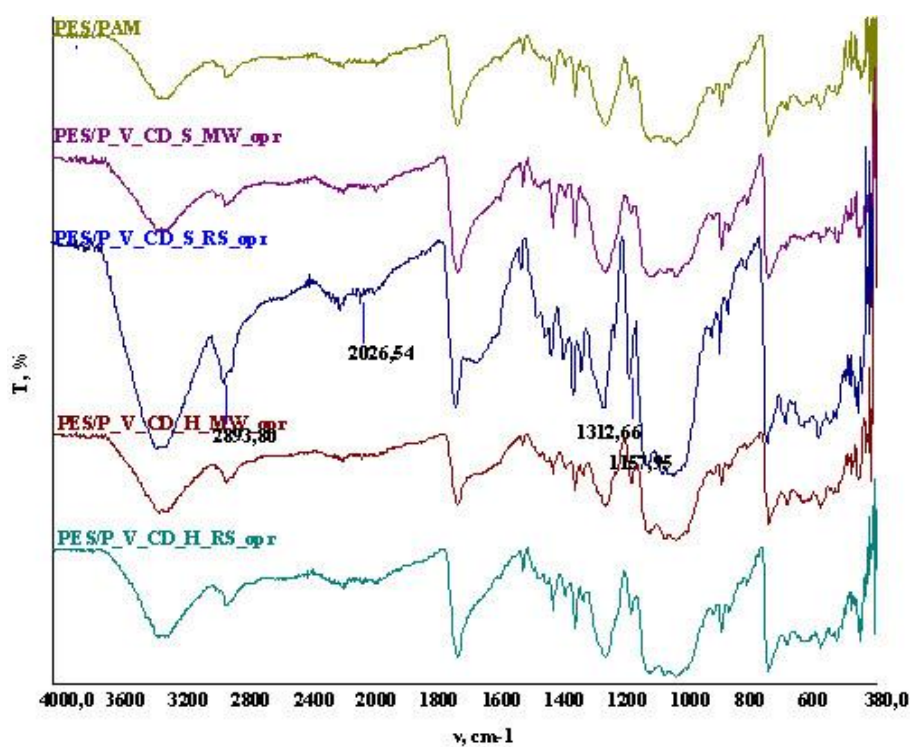
UZORAK	D.E.,%
<i>P_V_CD_S_MW_opr</i>	/
<i>P_V_CD_S_RS_opr</i>	/
<i>P_V_CD_H_MW_opr</i>	/
<i>P_V_CD_H_RS_opr</i>	/



Slika 41. Spektri uzoraka PES/pamuka, PES/P_V_CD_S_MW, PES/P_V_CD_S_RS, PES/P_V_CD_H_MW, PES/P_V_CD_H_RS snimljeni na FTIR-ATR spektrometru

Tablica 5. Stupanj esterifikacije uzoraka PES/P_V_CD_S_MW, PES/P_V_CD_S_RS, PES/P_V_CD_H_MW i PES/P_V_CD_H_RS

UZORAK	D.E.,%
PES/P_V_CD_S_MW	47,82
PES/P_V_CD_S_RS	48,37
PES/P_V_CD_H_MW	47
PES/P_V_CD_H_RS	47
PES/PAM	45,51



Slika 42. Spektri uzoraka PES/pamuka, PES/P_V_CD_S_MW_opr, PES/P_V_CD_S_RS_opr, PES/P_V_CD_H_MW_opr, PES/P_V_CD_H_RS_opr snimljeni na FTIR-ATR spektrometru

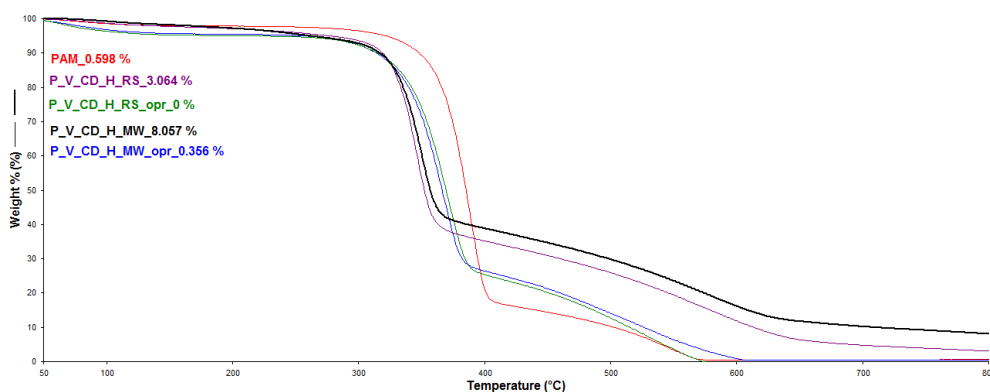
Tablica 6. Stupanj esterifikacije uzoraka PES/P_V_CD_S_MW_opr, PES/P_V_CD_S_RS_opr, PES/P_V_CD_H_MW_opr i PES/P_V_CD_H_RS_opr

UZORAK	D.E.,%
PES/P_V_CD_S_MW_opr	45,70
PES/P_V_CD_S_RS_opr	48,42
PES/P_V_CD_H_MW_opr	47,82
PES/P_V_CD_H_RS_opr	48,37
PES/PAM	45,51

Na slici 41 vidljivi su spektri neobrađenog poliestera pamučnog materijala te uzorci odrađeni konvekcionalnim (PES/P_V_CD_S_RS, PES/P_V_CD_H_RS) i mikrovalnim zagrijavanjem (PES/P_V_CD_S_MW, PES/P_V_CD_H_MW). Spektralne vrpce uzoraka PES/P_V_CD_S_MW, PES/P_V_CD_S_RS i PES/P_V_CD_H_MW jasno ukazuju na pojavu pika na $1604,39\text{ cm}^{-1}$ koji nastaje uslijed promjena unutar karbonilnih grupa nanesenih postupkom obrade. Nakon provedenog postupka pranja promjene u navedenom valnom broju ostaju vidljive kod uzoraka PES/P_V_CD_S_RS_opr i PES/P_V_CD_H_MW_opr što upućuje na fizikalno-kemijske promjene nastale uslijed modifikacije standardne tkanine poliestera/pamuk. Za sve uzorke izračunata je razlika stupnja esterifikacije u odnosu na početni uzorak. Iz dobivenih rezultata također možemo ustanoviti kod kojih uzoraka je došlo do promjene. S obzirom na to možemo zaključiti da su veće razlike u stupnjevima esterifikacije kod uzoraka čija je obrada i termokondenzacija provedena primjenom konvencionalnog načina zagrijavanja (PES/P_V_CD_S_RS, PES/P_V_CD_S_RS_opr, PES/P_V_CD_H_RS, PES/P_V_CD_H_RS_opr).

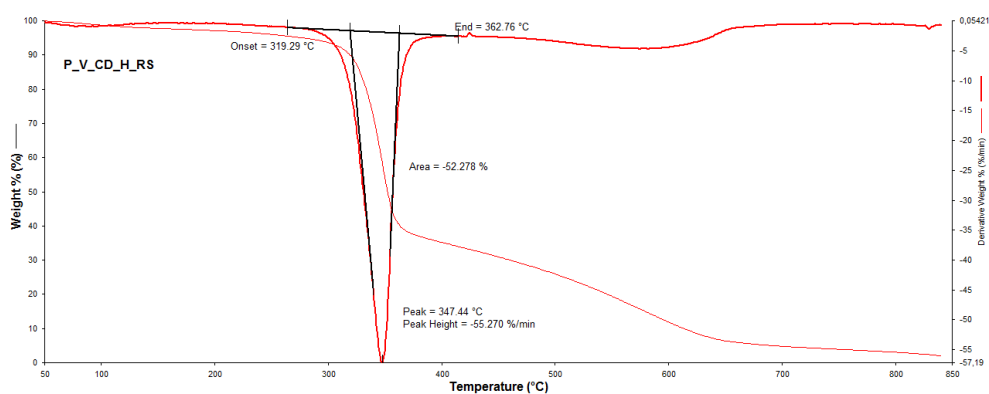
4.3. Rezultati termogravimetrijske analize

Na slikama od 43 do 54 prikazane su termogravimetrijske krivulje uzoraka i njihove prve derivacije dobivene primjenom termogravimetrijskog analizatora.



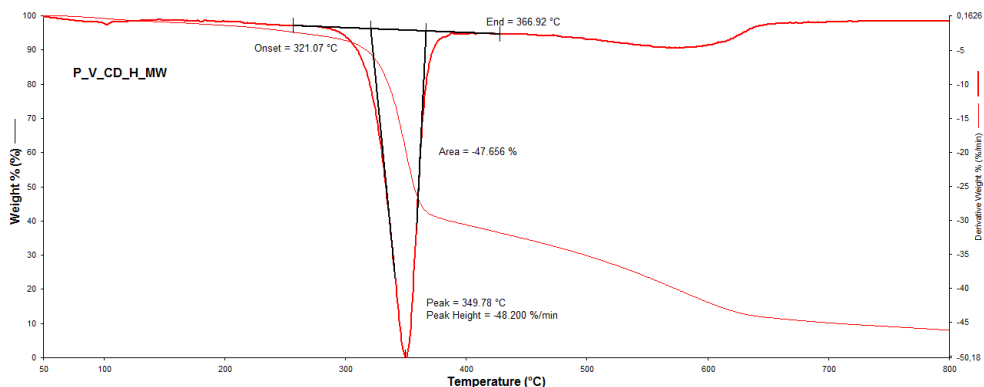
Slika 43. Prikaz TG krivulja uzoraka pamuka, P_V_CD_H_RS, P_V_CD_H_RS_opr, P_V_CD_H_MW, P_V_CD_H_MW_opr

Na slici 43 prikazane su TG krivulje neobrađenog pamučnog materijala i uzoraka obrađivanih u kupelji β -ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca čije je kompleksiranje pripremljeno u hladnjaku, a metode vezivanja provedene su uz 2,3-dihidroksi butandionskom kiselinom primjenom mikrovalova i konvencijskog načina zagrijavanja. Iz TG krivulje vidljivo je da uzorak P_V_CD_H_MW ima najveći ostatak na 800°C, a razlika između uzoraka sušenih i termokondenziranih primjenom rasternog sušionika i mikrovalova vidljiva je kroz ostatak i izgled samih TG krivulja.



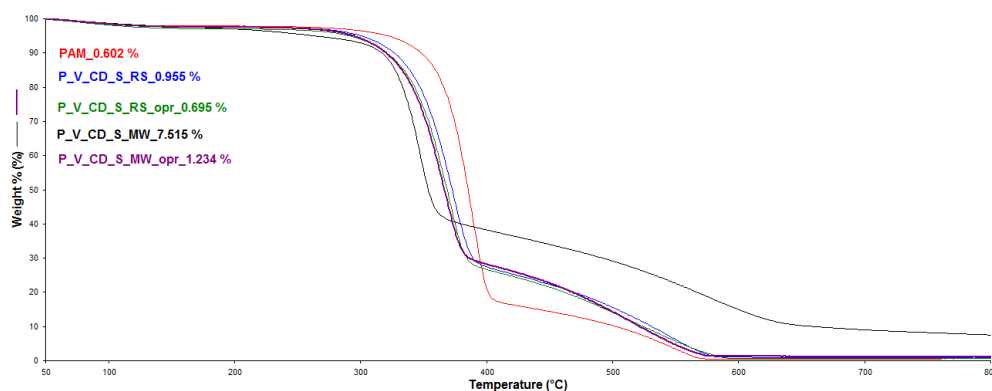
Slika 44. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka P_V_CD_H_RS

Slika 44 prikazuje TG krivulju i njenu prvu derivaciju (dTG) uzorka P_V_CD_H_RS. Iz dobivene dTG krivulje možemo zaključiti da se dekompozicija uzorka odvija u jednom stupnju, a najveća dinamika razgradnje zabilježena je pri 347,44°C uz gubitak mase od 55,270 %/min



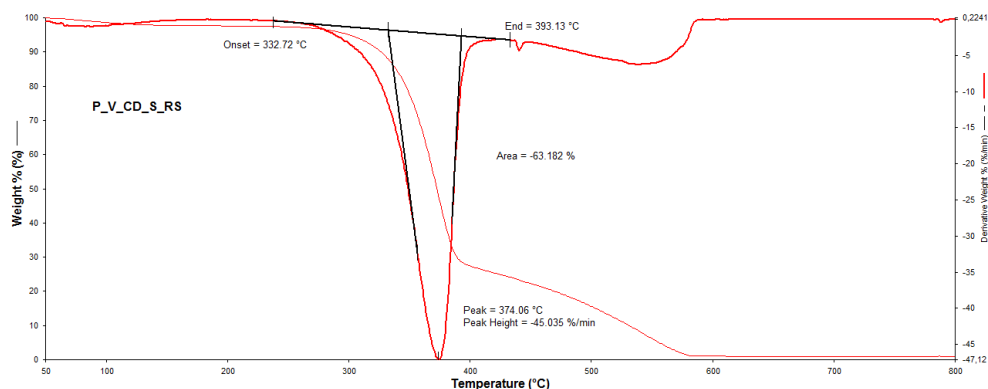
Slika 45. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka P_V_CD_H_MW

Na slici 45 prikazana je TG i dTG krivulja uzorka P_V_CD_H_MW. DTG krivuljom pratimo dinamiku razgradnje uzorka, te vidimo da se razgradnje odvija u jednom stupnju. Početak razgradnje počinje na 321,07°C, svoj maksimum razgradnje postiže na 349,78°C, a kraj razgradnje je na 366,92°C. Ostatak nakon razgradnje je na 47,656 %, a brzina razgradnje 48,200 %/min.



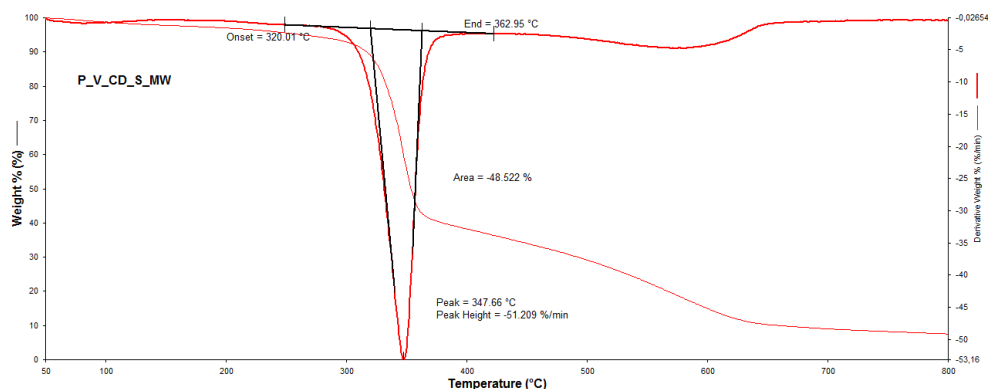
Slika 46. Prikaz TG krivulja uzoraka pamuka, P_V_CD_S_RS, P_V_CD_S_RS_opr, P_V_CD_S_MW P_V_CD_S_MW_opr

TG krivulje sa slike 46 jasno pokazuju da je najveća toplinska stabilnost postignuta kod uzorka P_V_CD_S_MW čiji je ostatak na 800°C 7,515%, a nakon provedenog ciklusa pranja kod istog uzorka ostatak se smanjio na 1,234%



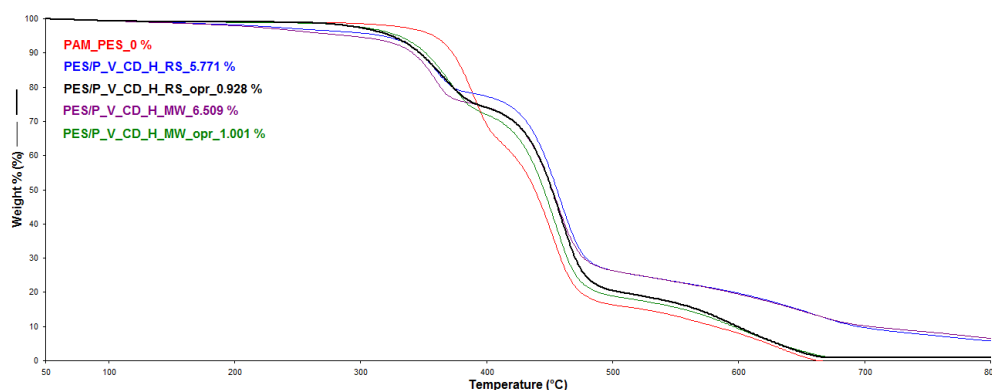
Slika 47. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka P_V_CD_S_RS

TG i dTG krivulje uzorka P_V_CD_S_RS prikazane su na slici 47. Vidljivo je da se dinamička razgradnja uzorka odvija u jednom stupnju. Početak dinamičke razgradnje počinje pri 332,72°C, svoj vrhunac postiže pri 374,06°C, a završava na 393,13°C. Brzina razgradnje je 45,035 %/min.



Slika 48. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka P_V_CD_S_MW

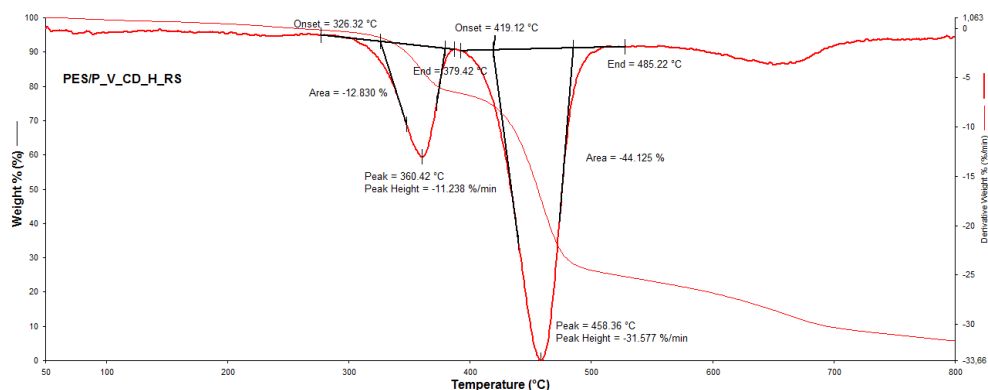
Na slici 48 prikazana je TG krivulja i njena prva derivacija uzorka P_V_CD_S_MW. Možemo zaključiti da se stupanj razgradnje odvija u jednom stupnju te da je najveći stupanj razgradnje zabilježen pri 347,66°C, a gubitak mase je 51,209 %/min.



Slika 49. Prikaz TG krivulja uzoraka PES/pamuka, PES/P_V_CD_H_RS, PES/P_V_CD_H_RS_opr, PES/P_V_CD_H_MW, PES/P_V_CD_H_MW_opr

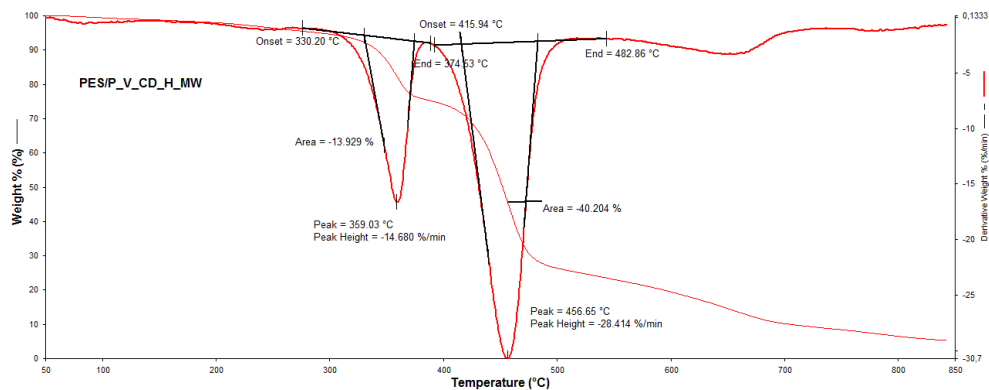
Na slici 49 prikazane su TG krivulje neobrađenog poliestera pamučnog materijala i uzoraka obrađivanih u kupelji β-ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca čije je

kompleksiranje pripremljeno u hladnjaku, a metode vezivanja provedene su uz 2,3-dihidroksi butandionskom kiselinom primjenom mikrovalova i konvencijskog načina zagrijavanja. Vidljivo je da je najveća toplinska stabilnost postignuta kod uzorka PES_P_V_CD_H_MW čiji je ostatak 6,509% na 800°C, dok se nakon pranja ostatak kod istog uzorka smanjio na 1,001%



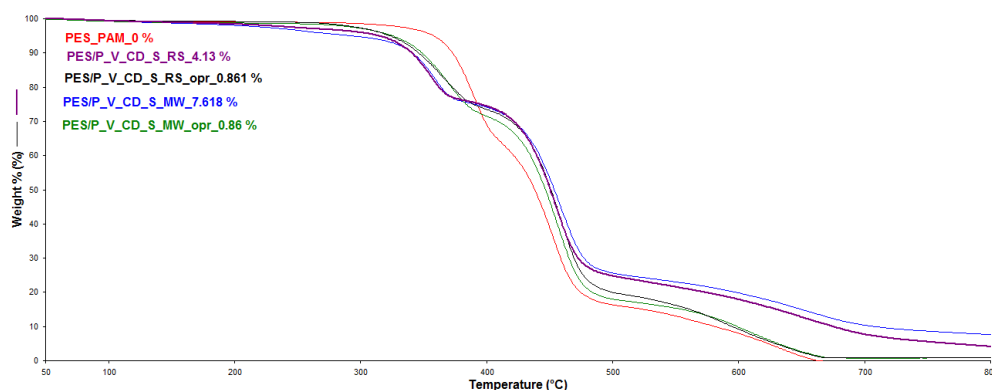
Slika 50. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka PES/P_V_CD_H_RS

Slika 50 prikazuje TG i dTG krivulju uzorka PES/P_V_C_H_RS iz koje zaključujemo da se dinamička razgradnja odvija u dva stupnja. Kod prvog stupnja razgradnje uzorka, koji označava prvi pik, početak razgradnje počinje pri 326,32°C pri čemu je došlo do početka dekompozicije materijala što uključuje toplinsku razgradnju pamučne i poliesterske komponente uz gubitak kristalne veze. Vrhunac razgradnje prvog stupnja je na 360,42°C uz gubitak mase od 11,238%/min. Drugi stupanj razgradnje počinje 419,12°C, a vrhunac razgradnje postiže se na 458,36°C uz mase od 31,577%/min.



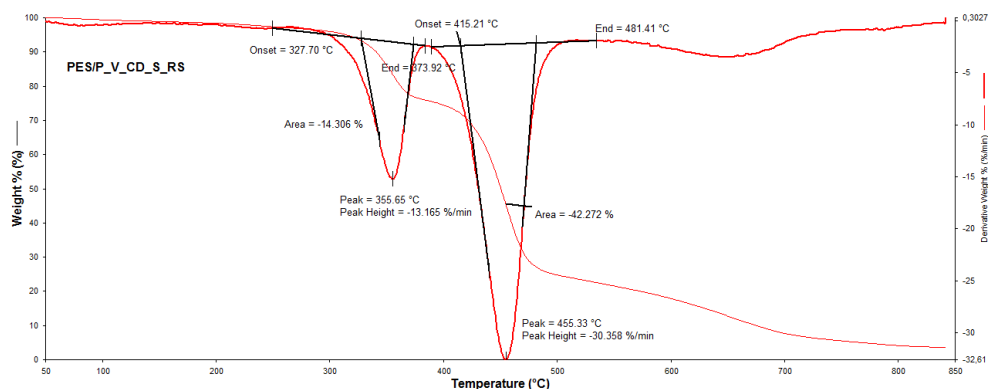
Slika 51. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka PES/P_V_CD_H_MW

TG i dTG krivulja uzorka PES/P_V_CD_H_MW sa slike 51 prikazuju da se dinamička razgradnja uzorka također odvija u dva stupnja. Kod prvog stupnja dinamičke razgradnje vidimo da početak razgradnje počinje na 339,29°C, a svoj vrhunac postiže pri 359,03°C uz gubitak mase od 14,680%/min. Drugi stupanj razgradnje prikazan je drugim prikom, a početak razgradnje počinje na 415,94°C, svoj vrhunac postiže na 456,65°C uz gubitak mase od 28,414%/min



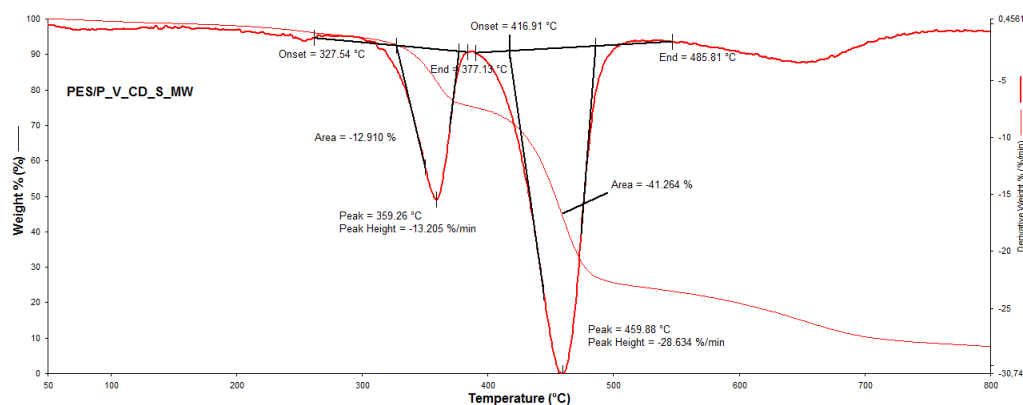
Slika 52. Prikaz TG krivulja uzoraka PES/pamuka, PES/P_V_CD_S_RS, PES/P_V_CD_S_RS_opr, PES/P_V_CD_S_MW, PES/P_V_CD_S_MW_opr

Na slici 52 prikazane su TG krivulje neobrađenog poliestera pamučnog materijala i uzoraka obrađivanih u kupelji β-ciklodekstrina i eteričnog ulja čajevca čije je kompleksiranje pripremljeno u sušioniku na 60°C, a metode vezivanja provedene su uz 2,3-dihidroksi butandionskom kiselinom primjenom mikrovalova i konvencijskog načina zagrijavanja. TG krivulje jasno pokazuju da je najveća toplinska stabilnost postignuta kod uzorka PES/P_V_CD_S_MW kod kojeg je ostatak na 800°C 7,618%, dok se kod tog istog uzorka nakon provedenog ciklusa pranja ostatak smanjio na 0,86%.



Slika 53. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka PES/P_V_CD_S_RS

Na slici 53 prikazana je TG krivulja i njena prva derivacija uzorka PES/P_V_CD_S_RS. Iz dobivene dTG krivulje zaključujemo da se dekompozicija uzorka odvija u dva razgradbena stupnja. U prvom stupnju razgradnje najveća dinamika razgradnje zabilježena je pri 355,65°C uz gubitak mase od 13,165%/min. Drugi stupanj dinamičke razgradnje počinje 415,21°C uz gubitak 30,358%/min što upućuje na dekompoziciju poliesterske i pamučne komponente.



SI. 54. Prikaz TG i dTG krivulje uzorka PES/P_V_CD_S_MW

Slika 54 prikazuje TG i dTG krivulje uzorka PES/P_V_CD_S_MW. Uočavamo da se dinamička razgradnja uzorka također odvija u dva razgradbena stupnja. Prvi stupanj razgradnje počinje pri 327,54°C, a vrhunac razgradnje je na 359,26°C uz gubitak mase od 13,205%/min. Drugi stupanj razgradnje počinje na 416,91°C, a vrhunac razgradnje je na 459,88°C uz gubitak mase od 28,634%/min u kojem je došlo do potpune dekompozicije polimernih tvari.

5. ZAKLJUČAK

Kod uzorka obrađivanih konvencionalnim načinom zagrijavanja (P_V_CD_H_RS, P_V_CD_S_RS) morfološkom karakterizacijom utvrđena je prisutnost čestica ciklodekstrina na površini te su nakon provedenog ciklusa pranja (P_V_CD_H_RS_opr, P_V_CD_S_RS_opr) znatno smanjene čestice β -ciklodekstrina na površini vlakna uz vidljivu pojavu fibrilacije.

Kod uzorka P_V_CD_H_MW, P_V_CD_S_MW prije provedenog ciklusa pranja prisutne su nešto manje količine čestica β -ciklodekstrini u odnosu na uzorke koji su obrađivani primjenom konvencionalnog zagrijavanja uz naglasak na ravnomjerniju distribuciju po površini materijala. Nakon provedenog ciklusa pranja uzoraka (P_V_CD_H_MW_opr, P_V_CD_S_MW_opr) obrađivanih primjenom mikrovalne energije vidljiva je fibrilacija vlakana no vidljive su i sitne čestice β -ciklodekstrina u znatno malim količinama.

FTIR-ATR analizom uzorka potvrđena je esterifikacija samo kod uzorka P_V_CD_H_MW te njen stupanj iznosi 52%. Nakon provedenog ciklusa pranja još uvijek su vidljive promjene u spektralnoj vrpici uzoraka što ukazuje na trajnu promjenu fizikalno-kemijskih svojstava tako obrađivanog materijal.

Morfološkom karakterizacijom obrađene PES/P tkanine jasno je utvrđena prisutnost čestica i anglomerata β -CD po cijeloj površini svih uzoraka prije provedenoga ciklusa pranja. Veće količine čestica i anglomerata vidljive su na uzorcima čija je obrada provedena primjenom konvekcionalnog zagrijavanja i termokondenzacije (PES/P_V_CD_H_RS, PES/P_V_CD_S_RS) Uzorci čija je obrada provedena u mikrovalnoj pećnici ukazuju na finiju distribuciju čestica β -CD po površini uzorka uz znatno manju pojavu anglomerata (PES/P_V_CD_H_MW, PES/P_V_CD_S_MW). Nakon provedenoga ciklusa pranja jasno je vidljiva pojava čestica β -CD u strukturi celuloznoj i poliesterskog vlakna uz znatno manju količinu kod svih uzoraka.

Fizikalno-kemijske promjene spektralnih vrpca snimljenih na FTIRu u ATR tehnici uzoraka PES/P_V_CD_S_MW, PES/P_V_CD_S_RS i PES/P_V_CD_H_MW potvrđuju vezivanje čestica u strukturi obrađenih materijala što je za uzorke PES/P_V_CD_S_RS_opr i PES/P_V_CD_H_MW_opr vidljivo i nakon provedenih ciklusa pranja.

Termogravimetrijske krivulje uzoraka PES/PAM prije i nakon provedenih obrada jasno ukazuju na veću toplinsku stabilnost uzoraka nakon obrada u odnosu na neobrađene. Vidljivo je da uzorci čija je obrada provedena primjenom mikrovalne energije imaju veću toplinsku stabilnost prije i nakon provedenih ciklusa pranja (PES/P_V_CD_H_MW, PES/P_V_CD_H_MW_opr, PES/P_V_CD_S_MW, PES/P_V_CD_S_MW_opr) u odnosu na uzorke obrađene primjenom konvekcijskog načina zagrijavanja (PES/P_V_CD_H_RS, PES/P_V_CD_H_RS_opr, PES/P_V_CD_S_RS, PES/P_V_CD_S_RS_opr).

6. LITERATURA

- [1] <http://gidatarim.com/manset/taristen-pamuk-aciklamasi/108825.html>, pristupljeno 10.05.2018
- [2] Marsh, J. T.: Mercerising; Chapman & Hall Ltd., London 1951
- [3] Čunko R., Andrassy M.: Vlakna, Zrinski d.d., Zagreb, (2005), 83-110
- [4] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/07/Cellulose_Sessel.svg/1200px-Cellulose_Sessel.svg.png, pristupljeno 10.05.2018.
- [5] https://static9.depositphotos.com/1723045/1209/v/950/depositphotos_12099510-stock-illustration-polyethylene-terephthalate-polyester-structural-formula.jpg, pristupljeno 10.05.2018
- [6] Pešić, D.: Dobijanje ciklodekstrina, Zadužbina Andrejević, Beograd, 2002.
- [7] https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQKZ2BRmTj1AK-1jJxPi51_Sqrv8eCJKI5jS8B_AsoWpSKWLzzh, pristupljeno 15.05.2018
- [8] Astray G, Gonzalez-Barreiro C, Mejuto JC, Rial-Otero R, Simal- Gándara J. A review on the use of cyclodextrins in foods. Food Hydrocolloids 23(2009.), 7, 1631–1640
- [9] Voncina B, Majcen N, Application of cyclodextrin for medical and hygienic textiles. Tekstil; **53** (2004)1, 1-9
- [10] Rajić, D., Tasić, L.J., Dobrić, S.: Use cyclodextrins in drug formulations, Arch. Toxic. Kinet. Xenotiot. Metab. 4 (1993) 1, 51-60
- [11] Matijević I. i sur.:Kozmetička sredstva na tekstu: kozmetotekstilije, Tekstil 65 (1-2) 1-12 (2016.)

- [12] Jug, M., Bećirević-Laćan, M.: Cyclodextrin-based pharmaceutical, Rad Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti, Medicinske znanosti, 499 (2008) 32, 9-26
- [13] Đorđević, D., Novaković, M., Konstantinović, S.: Primena ciklodekstrina u oblasti tekstila, Hemijska industrija, 8 (2006) 60 (9-10), 259-268.
- [14] A. Magnúsdóttir, M. Másson and T. Loftsson, J. Incl. Phenom. Macroc. Chem. 44 (2002), 213-218,.
- [15] Bhaskara-Amrit U.R., Agrawal P.B., Warmoeskerken M.M.C.G.: Applications of β cyclodextrins in textiles, AUTEX Research Journal, 11(4), 2011, 94-10
- [16] Bischof Vukušić S., D. Katović, I. Soljačić: Polikarboksilne kiseline u obradi protiv gužvanja, Tekstil, 48 (1999) 11, 549-561.
- [17] Bischof Vukušić S., Katović D., Parac Osterman Đ.: Limunska kiselina u obradi protiv gužvanja i njen utjecaj na promjene obojenja pamučnog materijala, Tekstil, 51 (2002) 7, 325-330
- [18] https://hr.wikipedia.org/wiki/Vinska_kiselina pristupljeno 15.06.2018.
- [19] <https://www.chegg.com/homework-help/experimental-organic-chemistry-5th-edition-chapter-7.6-solutions-9781439049143>, pristupljeno [15_06_2018]
- [20] Katović, D., Bischof Vukušić, S., Flinčec Grgac, S.: Primjena mikrovalova u procesima oplemenjivanja, Tekstil, **54** (2005) 7, 313-325
- [21] Günzle, H., Gremlich, H.U.: Uvod u infracrvenu spektroskopiju, (preveli Meić, Z., Baranović, G.), Školska knjiga, Zagreb, 2006.
- [22] Kovačić, T.: Struktura i svojstva polimera, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (2010) 214-217, dostupno na: http://www.ktfsplit.hr/bib/struktura_i_svojstva_polimera.pdf, 23. 5.2018
- [23] Mahhmod A., et.al.: β -CD based hydrogel microparticulate system to improve the solubility of acyclovir: Optimization through *in-vitro*, *in-vivo*, and toxicological evaluation, Journal of Drug Delivery Science and Technology, 36 (2016), 75-88

7. PRILOG

BTCA	1,2,3,4, butantetrakarboksilna kiselina
CD	ciklodekstrin
α -CD	α -ciklodekstrin
β -CD	β -ciklodekstrin
γ - CD	γ - ciklodekstrin
DMT	dimetiltereftalat
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
DTA	diferencijalna termalna analiza
dTG	prva derivacija termogravimetrijske krivulje
FE-SEM	skenirajući elektronski mikroskop
FT-IR	spektroskopija u infracrvenom području s Fourierovom transformacijom signala
MCT- β -CD	monoklortriazinil- β -ciklodekstrin
PCA	polikarbiksilna kiselina
PES	polister
PET	poli(etilen-tereftalat)
TGA	termogravimetrijska analiza
TPA	tereftalna kiselina